

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

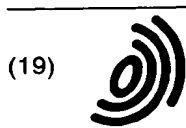
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 116 767 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.07.2001 Patentblatt 2001/29

(51) Int Cl.7: **C09K 9/02, G02F 1/15**

(21) Anmeldenummer: **01100004.9**

(22) Anmeldetag: **03.01.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **13.01.2000 DE 10001031**

(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Berneth, Horst, Dr.
51373 Leverkusen (DE)**
• **Hünig, Siegfried, Prof. Dr.
97074 Würzburg (DE)**
• **Briehn, Christoph Alexander
89134 Blaustein (DE)**
• **Aldenkortt, Sven, Dr.
97076 Würzburg (DE)**

(54) **Elektrochrome Vorrichtung**

(57) Eine elektrochrome Vorrichtung, enthaltend zwei Platten oder Folien, von denen wenigstens eine transparent ist und die auf den einander zugewandten Seiten mit einer leitfähigen Schicht versehen sind, wobei wenigstens eine der leitfähigen Schichten transparent ist, wobei durch die Platten oder Folien und einen Dichtungsring ein Volumen definiert ist, in dem sich ein elektrochromes Medium befindet, das mindestens eine reduzierbare Verbindung OX_2 und mindestens eine oxidierbare Verbindung RED_1 enthält, die durch Elektronenaufnahme an der Kathode bzw. durch Elektronenabgabe an der Anode in ihre jeweiligen Redoxzustände

RED_2 und OX_1 übergehen, wobei nach Ladungsausgleich zwischen RED_2 und OX_1 jeweils wieder die ursprünglichen Redoxzustände OX_2 und RED_1 zurückgebildet werden, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein RED_1 oder ein OX_2 eine elektrochrome Verbindung ist, in der zwei gleiche oder verschiedene farbgebende Einheiten über mindestens eine Brücke so verbunden sind, dass bei Oxidation bzw. Reduktion zwischen den beiden Einheiten eine σ -Bindung gebildet oder gebrochen wird unter Farbwechsel der betreffenden Verbindung, zeichnet sich durch verbesserte Eigenschaften aus.

EP 1 116 767 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektrochrome Vorrichtung sowie elektrochrome Substanzen.

[0002] Elektrochrome Vorrichtungen, die ein elektrochromes System enthalten, sind bereits bekannt. Elektrochrome Systeme verändern unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes ihre spektrale Absorption.

[0003] In WO-A 94/23333 werden elektrochrome Materialien verschiedener Bauweise gegenübergestellt, die aber nicht als Anzeigevorrichtungen verwendet werden:

Bauweise a: Die elektrochromen Substanzen liegen als Film oder Schicht fest auf den Elektroden.

Bauweise b: Die elektrochromen Substanzen werden beim Redoxprozeß auf den Elektroden als Schicht abgeschieden.

Bauweise c: Die elektrochromen Substanzen bleiben permanent in Lösung.

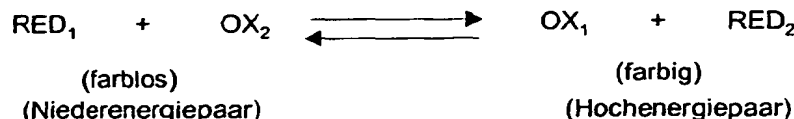
[0004] Für Bauweise a) ist als elektrochromes Material das Paar Wolframoxid/Palladiumhydrid das bekannteste.

[0005] Für Bauweise b) sind Viologene als elektrochrome Substanzen beschrieben worden. Diese Vorrichtungen sind nicht selbstlöschend, das erzeugte Bild bleibt also nach dem Abschalten der Spannung bestehen und kann nur durch Umpolen der Spannung wieder gelöscht werden. Solche Vorrichtungen sind nicht besonders beständig und erlauben keine hohe Zahl an Schaltzyklen.

[0006] Zudem sind insbesondere solche mit Wolframoxid/Palladiumhydrid aufgebauten Zellen wegen der Lichtstreuung an diesen elektrochromen Schichten nicht im durchfallenden Licht zu betreiben, sondern lediglich reflektiv.

[0007] Aus Elektrokimiya, 13, 32-37 (1977), US-A 4 902 108 und US-A 5 140 455 ist ein elektrochromes System dieser letztgenannten Bauweise c) bekannt. In einer elektrochromen Zelle, die aus leitfähig beschichteten Glasplatten aufgebaut ist, ist eine Lösung eines Paares elektrochromer Substanzen in einem inerten Lösungsmittel enthalten.

[0008] Als Paar von elektrochromen Substanzen wird je eine elektrochemisch reversibel reduzierbare und eine reversibel oxidierbare Substanz verwendet. Beide sind im Grundzustand farblos oder nur schwach gefärbt. Unter Einfluß einer elektrischen Spannung wird die eine Substanz reduziert, die andere oxidiert, wobei beide farbig werden. Nach Abschalten der Spannung bildet sich bei beiden Substanzen der Grundzustand wieder zurück, wobei Entfärbung bzw. Farbaufhellung auftritt.



[0009] Aus US-A 4 902 108 ist bekannt, dass solche Paare von Redoxsubstanzen geeignet sind, bei denen die reduzierbare Substanz wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen im Cyclischen Voltammogramm und die oxidierbare Substanz entsprechend wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen besitzt.

[0010] Gemäß WO-A 94/23333 haben derartige Lösungssysteme der Bauweise c) jedoch gravierende Nachteile: Die Diffusion der elektrochromen Substanzen in der Lösung bedingt unscharfe Farbgrenzen und verursacht einen hohen Stromverbrauch zur Aufrechterhaltung des gefärbten Zustandes, da die gefärbten Substanzen durch Rekombination und Reaktion an der jeweils gegenüberliegenden Elektrode permanent abgebaut werden.

[0011] Dennoch sind für solche elektrochromen Zellen der Bauweise c) verschiedene Anwendungen beschrieben worden. So können sie beispielsweise als Automobilrückspiegel ausgebildet sein, der bei Nachtfahrt durch Anlegen einer Spannung abgedunkelt werden kann und somit das Blenden durch Scheinwerfer nachfolgender Fahrzeuge verhindert (vgl. z. B. US-A 3 280 701, US-A 4 902 108, EP-A 0 435 689). Weiterhin können solche Zellen auch in Fensterscheiben oder Auto-Sonnendächern eingesetzt werden, wo sie nach Anlegen einer Spannung das Sonnenlicht abdunkeln. Ebenfalls beschrieben ist die Anwendung solcher Vorrichtungen als elektrochrome Anzeigevorrichtungen, beispielsweise in Segment- oder Matrix-Displays mit strukturierten Elektroden (DE 196 31 728).

[0012] Elektrochrome Vorrichtungen bestehen aus einem Paar Glas- oder Kunststoffscheiben, die jeweils auf einer Seite mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO) versehen sind. Mindestens eine dieser Scheiben ist transparent. Im Falle eines Autospiegels ist eine der Scheiben verspiegelt. Aus diesen Scheiben wird eine Zelle aufgebaut, indem sie mit ihrer einander zugewandten elektrisch leitfähig beschichteten Seite mit einem ringförmigen oder rechteckigen Dichtungsring verbunden, vorzugsweise verklebt werden. Der Dichtungsring stellt ei-

nen gleichmäßigen Abstand zwischen den Scheiben her, von beispielsweise 0,01 bis 0,5 mm. Diese Zelle ist mit einem elektrochromen Medium befüllt. Über die elektrisch leitfähigen Schichten lassen sich die beiden Scheiben getrennt kontaktieren.

[0013] Bei elektrochromen Anzeigevorrichtungen ist mindestens eine der beiden elektrisch leitfähigen Schichten in einzeln kontaktierte Flächensegmente aufgeteilt, die voneinander elektrisch isoliert sind. Die Kontaktierung dieser Flächensegmente erfolgt über elektrische Leitungen, die jede zu einer Kante der zugehörigen Scheibe führen und dort beispielsweise über Klemmen, Lötstellen, Leitlack oder andere elektrisch leitende Verbindungen an eine Stromquelle angeschlossen sind.

[0014] Die bekannten elektrochromen Substanzen zeichnen sich in der Regel durch solche Paare von Redoxsubstanzen aus, die nach Reduktion bzw. Oxidation farbige Radikale, Kationradikale oder Anionradikale bilden, die chemisch reaktiv sind. Wie beispielsweise aus Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44 (1980) bekannt ist, können solche Radikal-(ionen) empfindlich gegenüber Elektrophilen oder Nukleophilen oder auch Radikalen sein. Es muß deshalb zum Erreichen einer hohen Stabilität einer elektrochromen Vorrichtung, die ein solches elektrochromes System enthält, das mehrere tausend Schaltcyclen überstehen soll, dafür gesorgt werden, dass das elektrochrome Medium absolut frei von Elektrophilen, z.B. Protonen, Nukleophilen und Sauerstoff ist. Weiterhin muß dafür gesorgt werden, dass sich solche reaktiven Spezies nicht durch elektrochemische Prozesse an den Elektroden während des Betriebs der elektrochromen Vorrichtung bilden.

[0015] Es bestand demnach ein Bedarf an einem elektrochromen System, das wenigstens eine elektrochrome Substanz enthält, die nach Reduktion oder Oxidation nicht in eine radikal-(ion)-ische Spezies übergeht, sondern in reduzierter und oxidierter Form eine geschlossene Elektronenschale besitzt, um die unerwünschte Radikalreaktivität der farbigen Spezies zu vermeiden.

[0016] Weiterhin bestand Bedarf an einem elektrochromen System, bei dem die durch Oxidation bzw. Reduktion gebildeten Spezies eine verbesserte Lichtechtheit, hohe Farbstärke und einfach anzupassende Farbnuance haben.

[0017] Gegenstand der Erfindung ist demnach eine elektrochrome Vorrichtung, enthaltend zwei Platten oder Folien, von denen wenigstens eine transparent ist und die auf den einander zugewandten Seiten mit einer leitfähigen Schicht versehen sind, wobei wenigstens eine der leitfähigen Schichten transparent ist, wobei durch die Platten oder Folien und einen Dichtungsring ein Volumen definiert ist, in dem sich ein elektrochromes Medium befindet, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein RED₁ oder ein OX₂ eine elektrochrome Verbindung ist, in der zwei gleiche oder verschiedene farbgebende Einheiten über mindestens eine Brücke so verbunden sind, dass bei Oxidation bzw. Reduktion zwischen den beiden Einheiten eine σ -Bindung gebildet oder gebrochen wird unter Farbwechsel der betreffenden Verbindung.

[0018] Für besondere Anwendungsformen sind auch solche erfindungsgemäßen elektrochromen Substanzen gemeint, die in farbgebende Einheiten übergehen, die insbesondere eine starke Absorption besitzen in Spektralbereichen außerhalb des sichtbaren Bereichs, vorausgesetzt, die elektrochrome Substanz selbst zeigt in diesem Bereich keine oder nur eine schwache Absorption. Insbesondere ist hierbei der Bereich des nahen Infrarots gemeint. Die farbgebende Einheiten können dabei zusätzlich auch im sichtbaren Spektralbereich absorbieren, müssen es aber nicht.

[0019] Ebenfalls umfaßt sind solche erfindungsgemäße elektrochrome Verbindungen, die nicht farblos oder schwach gefärbt sind, sondern selbst farbig sind und durch Oxidation oder Reduktion unter Bruch oder Bildung einer σ -Bindung eine starke Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums ausbilden, die von der der elektrochromen Verbindung hinreichend unterschieden ist. Gemeint sind also z. B. rote elektrochrome Verbindungen, die nach Oxidation oder Reduktion in z. B. blaue Farbstoffe übergehen.

[0020] Insbesondere handelt es sich um solche erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass in dem elektrochromen Medium mindestens eine reduzierbare Substanz OX₂ und eine mindestens eine oxidierbare Substanz RED₁ enthalten sind, die farblos oder schwach farbig sind und die durch Elektronenaufnahme an der Kathode bzw. durch Elektronenabgabe an der Anode in ihre jeweiligen Formen RED₂ und OX₁ übergehen, wobei mindestens ein OX₂ und/oder mindestens ein RED₁ eine Substanz ist, die durch Reduktion bzw. Oxidation unter Bruch oder Bildung einer σ -Bindung in mindestens einen Methinfarbstoff übergeht, und wobei nach Ladungsausgleich zwischen RED₂ und OX₁ jeweils wieder die ursprünglichen Formen OX₂ und RED₁ zurückgebildet werden.

[0021] Andere geeignete OX₂ und RED₁, wie sie neben den erfindungsgemäßen, durch Bruch oder Bildung einer σ -Bindung Methinfarbstoffe liefernden, elektrochromen Substanzen vorliegen können, sind insbesondere die weiter oben beschriebenen, aus der Literatur bekannten, elektrochromen Substanzen. Sie werden weiter unten näher beschrieben.

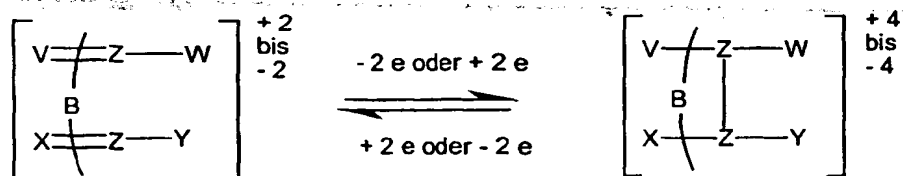
[0022] Bevorzugt ist eine elektrochrome Vorrichtung, in der die beiden Redoxzustände der elektrochemischen Verbindung RED₁ bzw. OX₂, die durch Bildung oder Bruch einer σ -Bindung ineinander übergehen, Absorptionsmaxima besitzen, die sich um mindestens 70 nm, vorzugsweise um mindestens 100 nm unterscheiden, wobei wenigstens eines der Absorptionsmaxima im sichtbaren Teil des Spektrums liegt.

[0023] Hierbei liegt der langwellig absorbierende Redoxzustand entweder bei geöffneter oder bei geschlossener σ -Bindung vor, wobei dieser langwellig absorbierende Redoxzustand sowohl durch Reduktion als auch durch Oxidation

erzeugt werden kann.

[0024] Die beiden Redoxzustände OX_2 und RED_2 bzw. RED_1 und OX_1 der elektrochemischen Verbindung entsprechen dabei einem der folgenden Typen

Typ A:



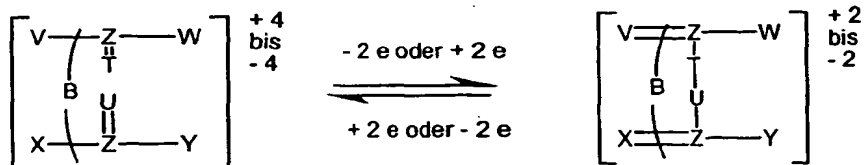
Absorption: langwellig

kurzwellig

Sigma - Bindung: nein

ja

Typ B:



Absorption: kurzwellig

langwellig

Sigma - Bindung: nein

ja

worin die langwellig absorbierenden Einheiten $V=Z-W$ und $X=Z-Y$ für Methinfarbstoffe stehen und

B für eine Brücke steht.

[0025] Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung enthält mindestens ein OX_2 der Formel (I)



15

20

25

30

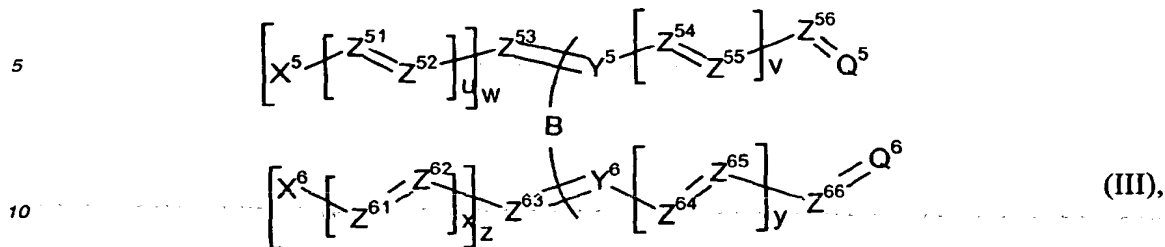


40

45

50

5.



15 worin

X^5 und X^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen, das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten oder eine negative Ladung trägt und im Falle N und P noch zwei Substituenten trägt,

20

Y^5 und Y^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N oder P oder für C, das noch einen Substituenten trägt, stehen,

25 Q^5 und Q^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N oder P, die noch einen Substituenten tragen, oder für C stehen, das noch zwei Substituenten trägt,

30

Z^{51} , Z^{52} , Z^{54} bis Z^{56} und Z^{61} , Z^{62} , Z^{64} bis Z^{66}

unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten

Z^{53} und Z^{63} C

bedeuten, das noch einen Substituenten trägt, wenn w bzw. z 1 bedeuten,

35 B

eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X^5 , Z^{51} bis Z^{56} und Q^5 sowie einem der Atome der Gruppe X^6 , Z^{61} bis Z^{66} und Q^6 ausgebildet ist,

40

w und z

unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten und

u, v, x und y

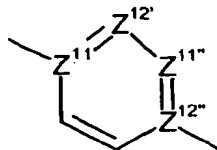
unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten.

45

[0026] Hierbei dürfen für n, m, o, p, q, r, s, t, u und/oder v > 1 die Bedeutungen der Atome Z^{11} , Z^{12} , Z^{16} , Z^{17} , Z^{21} , Z^{22} , Z^{26} , Z^{27} in Formel (I), Z^{31} , Z^{32} , Z^{34} , Z^{35} , Z^{41} , Z^{42} , Z^{44} , Z^{45} in Formel (II) sowie Z^{51} , Z^{52} , Z^{54} , Z^{55} in Formel (III) in den einzelnen Wiederholungseinheiten unterschiedlich sein.

[0027] So kann z. B. $[-Z^{11}=Z^{12}-]_n$ mit n = 2 p-Phylen bedeuten, wie die folgende Formel zeigt:

50



55

[0028] Wenn die Substanzen der Formeln (I), (II) oder (III) in Abhängigkeit von den Bedeutungen von X^1 bis X^5 und Y^1 bis Y^5 positive oder negative Überschussladungen aufweisen, sind ihnen in entsprechender Zahl vorzugsweise farblose Anionen X^- bzw. Kationen M^+ zugeordnet.

[0029] Bevorzugt bedeuten die Heteroatome O, S und N.

[0030] Diese Anionen X^- bzw. Kationen M^+ sind in der Regel redox-inert. Dies bedeutet, dass ihre Redoxpotentiale außerhalb des Bereichs liegen, in dem die Potentiale der elektrochromen Substanzen liegen, d. h. außerhalb eines Bereichs von -1 bis +1 V, vorzugsweise -1.5 bis +1.5 V. Sie können aber auch innerhalb dieses Bereichs redoxaktiv sein, vorausgesetzt ihre Oxidation bzw. Reduktion ist vollständig reversibel und führt zu keinen Nebenprodukten. Beispielsweise sollen sie im Cyclischen Voltammogramm gemessen in dem Lösungsmittel des elektrochromen Mediums mindestens eine reversible Reduktions- bzw. Oxidationsstufe aufweisen. Solche Anionen oder Kationen können auch die Rolle eines RED_1 bzw. OX_2 übernehmen. Beispiele für solche redox-aktive Anionen sind I^- , I_3^- , Br^- , SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, $[Co(CN)_6]^{3-/4-}$, $Fe[Fe(CN)_6]^{0/1-}$. Beispiele für redoxaktive Kationen sind alle Metallsalze, die in mindestens zwei Oxidationsstufen vorkommen wie Fe^{3+}/Fe^{2+} , Cu^{2+}/Cu^+ , Ni^{3+}/Ni^{2+} , Co^{3+}/Co^{2+} , $[Fe(Cyclopentadienyl)_2]^{0/+}$.

[0031] Unter Substituenten sind hier Wasserstoff oder andere einbindige organische Reste gemeint, beispielsweise Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Hydroxy, Amino, Cyano, Nitro, $-OR^1$, $-SR^1$, $-NHR^1$, $-NR^1_2$, $-COOR^1$, $-CONHR^1$, $-CONR^1_2$, $-NHCOR^1$, $-NHSO_2R^1$, $-NR^1COR^1$, $-NR^1SO_2R^1$, worin R^1 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet. Alle diese Reste wie Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl können mindestens einen der oben aufgeführten Reste tragen. Die Substituenten können jedoch auch Teil einer zwei- oder mehrbindigen Brücke sein. Diese Brücken können auf eines oder beide Teilsysteme der Formeln (I), (II) und/oder (III) beschränkt sein. In jedem Fall bedeutet je ein Substituent der beiden Teilsysteme der Formeln (I), (II) und/oder (III) eine Bindung zur Brücke B.

[0032] Diese Brücke B ist in Formel (I) zwischen einem der Atome der Gruppe X^1 , Z^{11} bis Z^{13} , Z^{15} bis Z^{17} und Y^1 sowie einem der Atome der Gruppe X^2 , Z^{21} bis Z^{23} , Z^{25} bis Z^{27} und Y^2 ausgebildet und/oder in Formel (II) zwischen einem der Atome der Gruppe X^3 , Z^{31} , Z^{32} , Z^{34} , Z^{35} und Y^3 sowie einem der Atome der Gruppe X^4 , Z^{41} , Z^{42} , Z^{44} , Z^{45} und Y^4 ausgebildet und/oder in Formel (III) zwischen einem der Atome der Gruppe X^5 , Z^{51} bis Z^{56} oder Q^5 sowie einem der Atome der Gruppe X^6 , Z^{61} bis Z^{66} oder Q^6 ausgebildet.

[0033] Mit Brücke B ist hier eine direkte Bindung oder beispielsweise eine der folgenden Gruppierungen gemeint: $-(CH_2)_a-$, $-CH=CH-CH=CH-$, o-Phenylen, $-CH=CH-o-C_6H_4-$, $-(CH_2)_b-o-$, m- oder p- $C_6H_4-(CH_2)_c-$, $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-$, $-(CH_2)_b-NH-(CH_2)_c-$, wobei diese Brücken noch durch Substituenten, wie sie oben näher beschrieben sind, substituiert sein können und a, b und c unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten und b und/oder c zusätzlich 0 bedeuten dürfen.

[0034] Über solche Brücken B lassen sich auch mehrere Einheiten der Formeln (I) bis (III) verbinden, so dass oligo- oder polymere elektrochrome Verbindungen entstehen.

[0035] Bevorzugt sind solche Brücken B zwischen den beiden Teilsystemen der Formeln (I) bzw. (II), die zusammen mit der Brücke $Z^{14}-Z^{24}$ bzw. $Z^{33}-Z^{43}$ zur Bildung eines Sechsrings führen. Ebenfalls bevorzugt ist eine Brücke B in Formel (III) zwischen einem der Atome der Gruppe Z^{54} bis Z^{56} und Q^5 und einem der Atome der Gruppe Z^{64} bis Z^{66} und Q^6 ausgebildet ist, wobei das entsprechende Atom Z^{54} , Z^{55} , Z^{56} , Z^{64} , Z^{65} bzw. Z^{66} C bedeuten muss.

[0036] Ebenfalls bevorzugt sind folglich auch elektrochrome Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Atom X^1 bis X^6 , Y^1 bis Y^6 oder Q^5 oder Q^6 in der Bedeutung N oder P Bestandteil eines heterocyclischen Rings ist.

[0037] Solche heterocyclischen Ringe sind aromatische, quasiaromatische oder teilhydrierte heterocyclische Ringe, beispielsweise Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Pyrylium, Thiopyrylium, Pyrrol, Indol, Isoindol, Indolizin, Indolin, Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Thiazol, Benzthiazol, Isothiazol, Selenazol, Benzselenazol, Pyrazol, Thiadiazol, Triazol, sowie deren teilweise hydrierte Formen, wobei diese Ringe Substituenten tragen können, wie sie weiter oben definiert sind.

[0038] Besonders bevorzugt sind elektrochrome Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) jeweils die Paare X^1 und X^2 , X^3 und X^4 , X^5 und X^6 , Y^1 und Y^2 , Y^3 und Y^4 , Y^5 und Y^6 , Z^{11} und Z^{21} , Z^{12} und Z^{22} , Z^{13} und Z^{23} , Z^{14} und Z^{24} , Z^{15} und Z^{25} , Z^{16} und Z^{26} , Z^{17} und Z^{27} , Z^{31} und Z^{41} , Z^{32} und Z^{42} , Z^{33} und Z^{43} , Z^{34} und Z^{44} , Z^{35} und Z^{45} , Z^{51} und Z^{61} , Z^{52} und Z^{62} , Z^{53} und Z^{63} , Z^{54} und Z^{64} , Z^{55} und Z^{65} , Z^{56} und Z^{66} , Q^5 und Q^6 , n und o, m und p, q und s, r und t, u und x, v und y, w und z gleich sind.

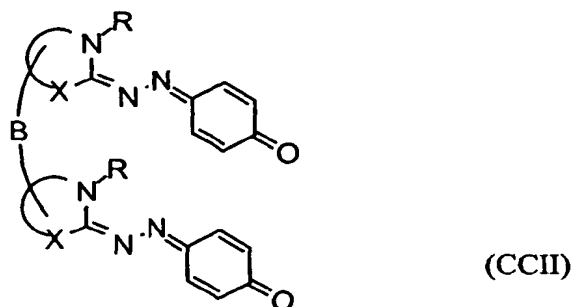
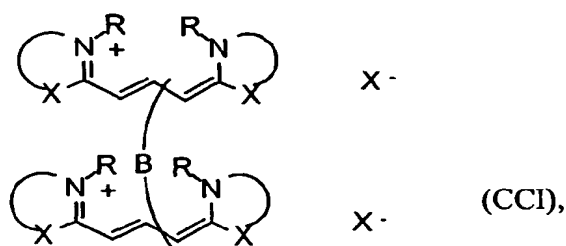
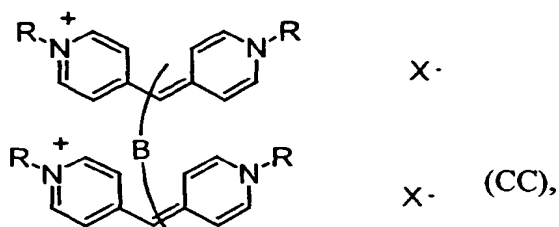
[0039] Gegenstand der Erfindung sind elektrochrome Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass die durch oxidativen oder reduktiven Bindungsbruch oder Bindungsbildung entstehenden Methinfarbstoffe einer der folgenden Klassen angehören:

Streptocyanine, Hemicyanine, phenyloge Hemicyanine, Cyanine, Oxonole, Betaine, Neutromethine, Phenazine, Oxazine, Thiazine, Bisazine, ggf. verbrückte Diphenylmethane, ggf. verbrückte Triphenylmethane, (Mono- oder Di-)phenyl-(mono- oder di-)heteroarylmethane, Triheteroarylmethane, Acridine, Xanthene, Thioxanthene. Bevorzugt sind kationische Methinfarbstoffe. Besonders bevorzugt sind Hemicyanine, phenyloge Hemicyanine, Cyanine, ggf. verbrückte Diphenylmethane, ggf. verbrückte Triphenylmethane, (Mono- oder Di-)phenyl-(mono- oder di-)heteroarylmethane, Triheteroarylmethane.

[0040] Die Definition dieser Farbstoffklassen ist R. Raue, Azine Dyes in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, vol. A3, Seite 213-238 (1985); R. Raue, Methine Dyes and Pigments in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, vol. A16, Seite 387-534 (1990) und Th. Gessner, U. Mayer, Triarylmethane and Dia-

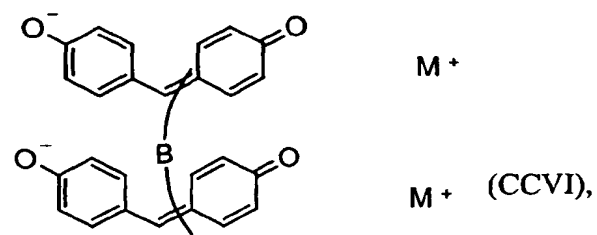
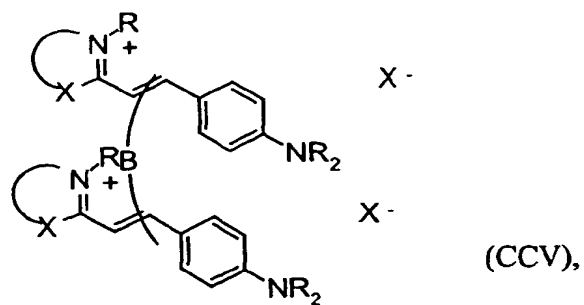
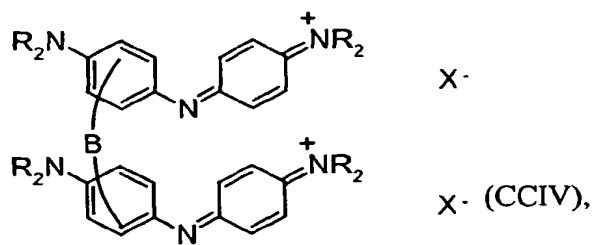
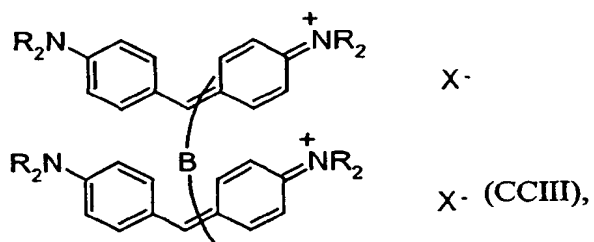
rylmethane Dyes in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, vol. A27, Seite 179-227 (1996) entnommen. Dort sind auch zahllose Beispiele solcher Farbstoffe aufgeführt, die veranschaulichen, welche Methinfarbstoffe im Sinne der Erfindung durch Bindungsbruch bzw. Bindungsbildung entstehen können. Im Falle, dass die beiden Teilsysteme in Formel (I) und/oder (II) oder zwei Formeln (III) durch mindestens eine der oben definierten Brücken miteinander verbunden sind, sind die nach oxidativem bzw. reduktivem Bruch oder Bildung einer σ -Bindung entstehenden Methinfarbstoffe ebenfalls über diese Brücke(n) miteinander verbunden. In den Farbstoffbeispielen der eben zitierten Literatur müssen dann an geeigneter Stelle unter Ersatz eines Wasserstoffs oder eines anderen Substituenten solche Brücken angreifen. Das farbgebende System des Farbstoffs wird dadurch nicht oder nur unwesentlich beeinflusst.

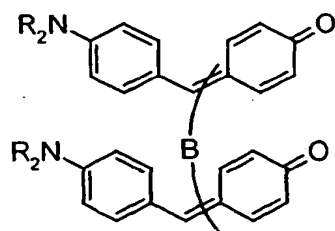
[0041] Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind elektrochrome Vorrichtungen, die als OX_2 der Formel (I) beispielsweise eine Verbindung enthalten, die nach reduktivem Bruch der σ -Bindung in einen Methinfarbstoff der Formeln



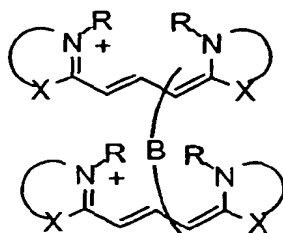
übergehen.

[0042] Ebenfalls besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind elektrochrome Vorrichtungen, die als RED_1 der Formel (II) beispielsweise eine Verbindung enthalten, die nach oxidativem Bruch der σ -Bindung in einen Methinfarbstoff der Formeln





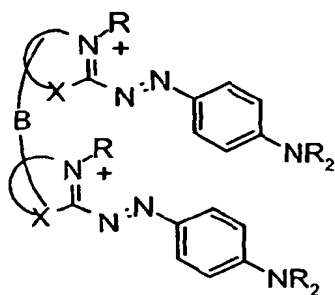
(CCVII),



X⁻

X⁻

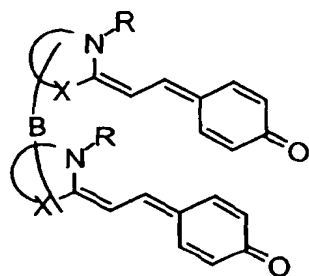
(CCI)



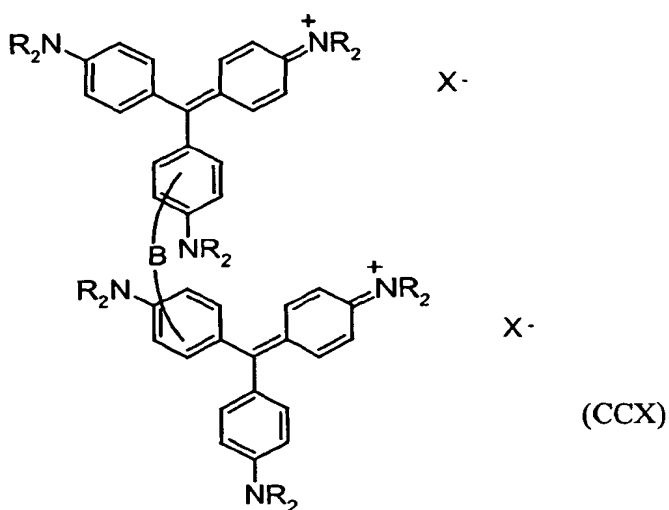
X⁻

X⁻

(CCVIII),

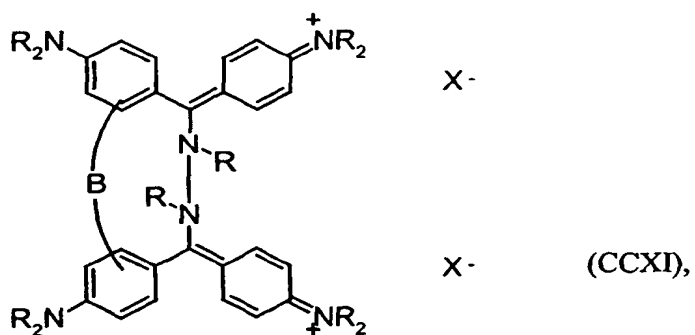


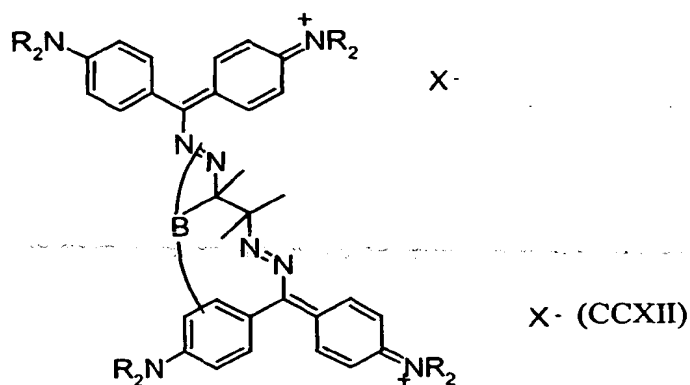
(CCLX),



übergehen.

[0043] Ebenfalls besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind elektrochrome Vorrichtungen, die als RED₁ der Formel (III) beispielsweise eine Verbindung enthalten, die nach oxidativer Bildung der σ-Bindung in einen Methinfarbstoff der Formeln

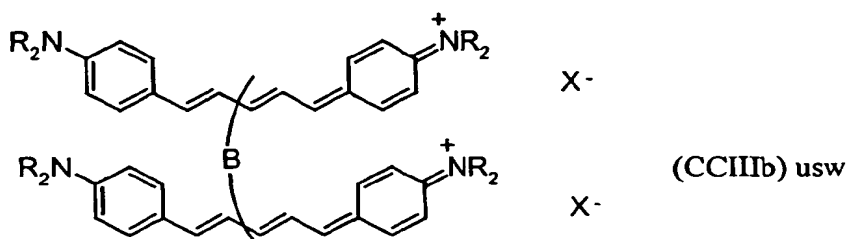
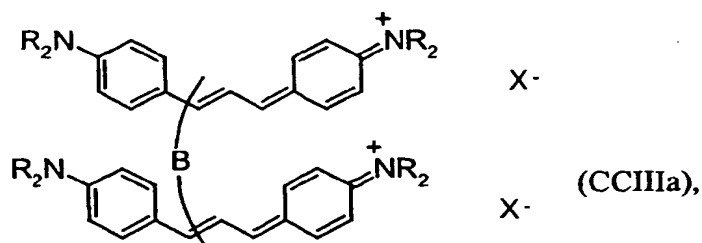




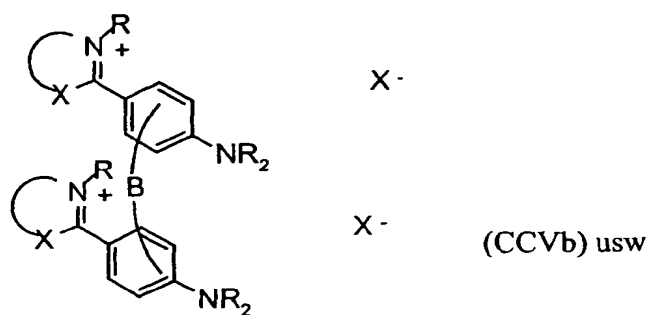
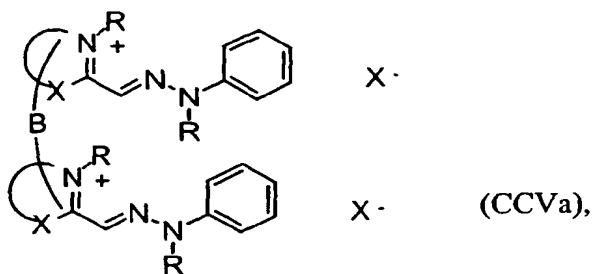
übergehen.

[0044] Die Position der Brücke B in den vorstehenden Formeln ist willkürlich. Sie soll nur andeuten, dass die beiden Molekülteile verbrückt sind. Angriffspunkte der Brücke B an den beiden Molekülteilen sind weiter oben genau definiert.

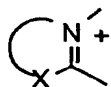
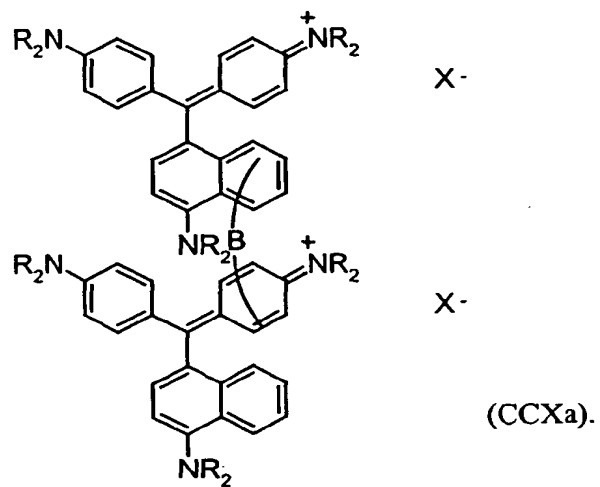
[0045] Mit den Formeln (CC) bis (CCXII) sind auch die entsprechenden Vinylogen und/oder Phenylogen gemeint und die Methinkette kann N enthalten, d. h., dass z. B. Formel (CCIII) auch für



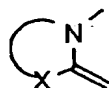
und Formel (CCV) auch für



30 steht. Die aromatischen und chinoiden Ringe können anelliert und/oder durch die weiter oben aufgeführten Reste substituiert sein, z. B.



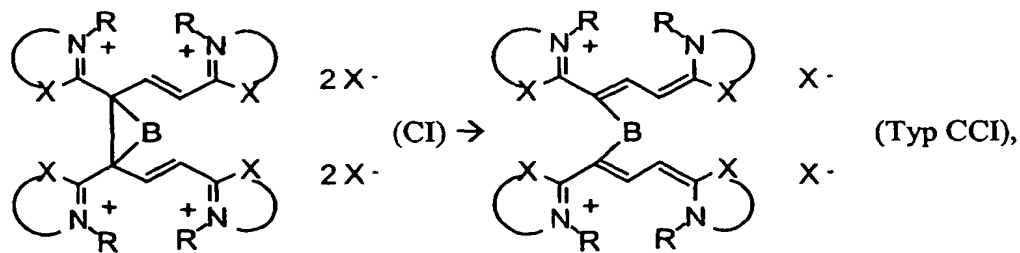
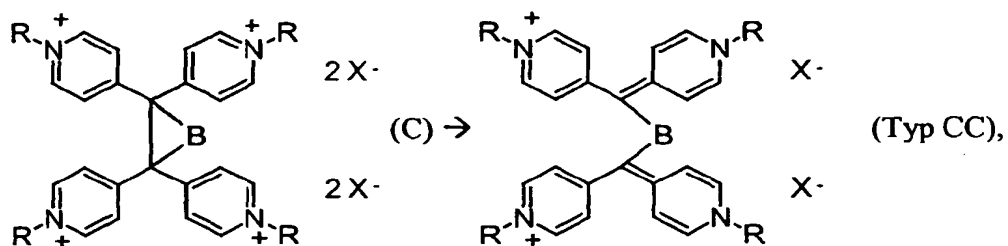
und

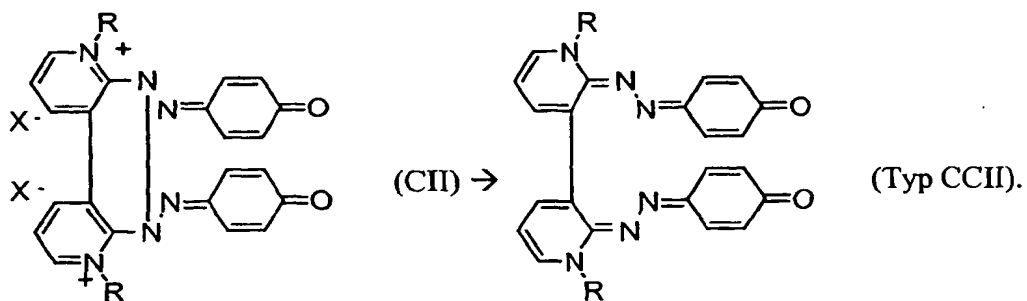


stehen für die Reste von aromatischen oder quasiaromatischen heterocyclischen Ringen, z. B. Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Perylen, Thiopyrylium, Pyrrol, Indol, Isoindol, Indolizin, Indolin, Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Thiazol, Benzthiazol, Isothiazol, Selenazol, Benzselenazol, Pyrazol, Thiadiazol, Triazol.

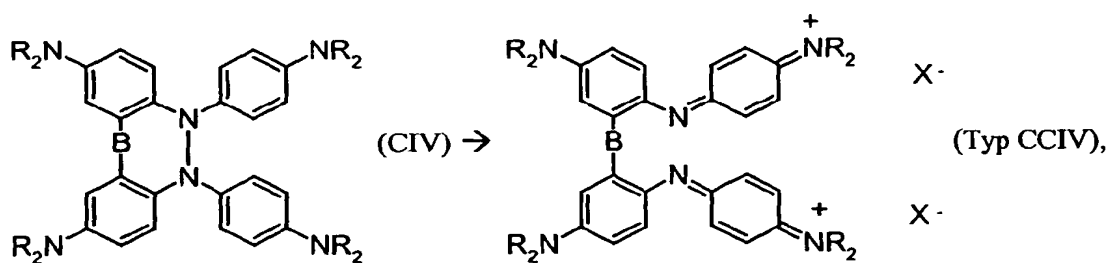
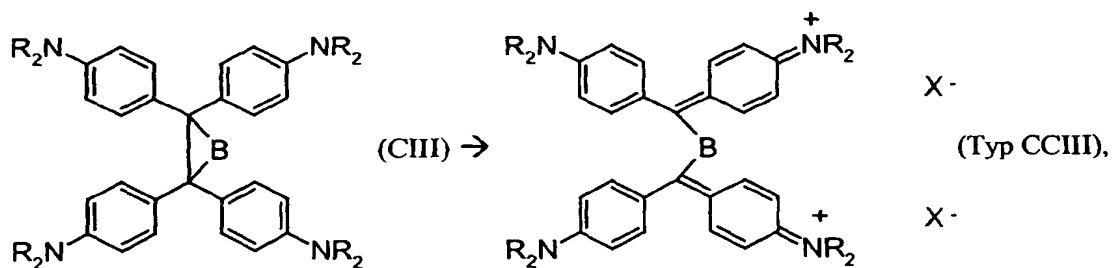
[0046] R bedeutet Reste wie Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl.

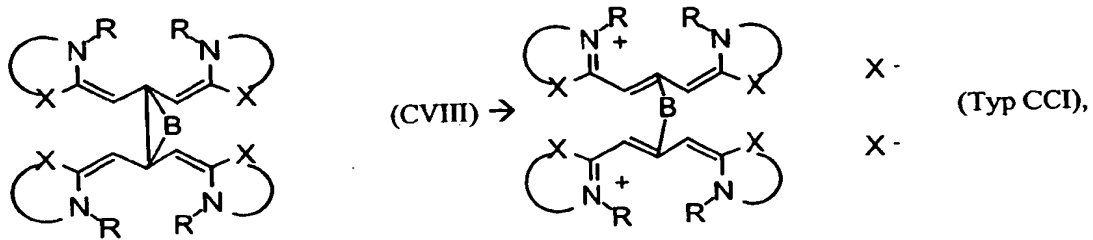
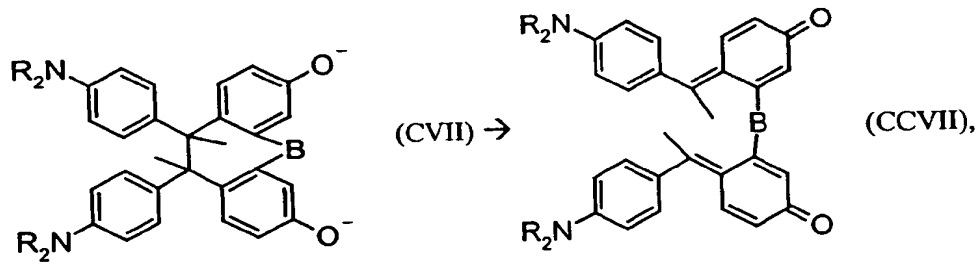
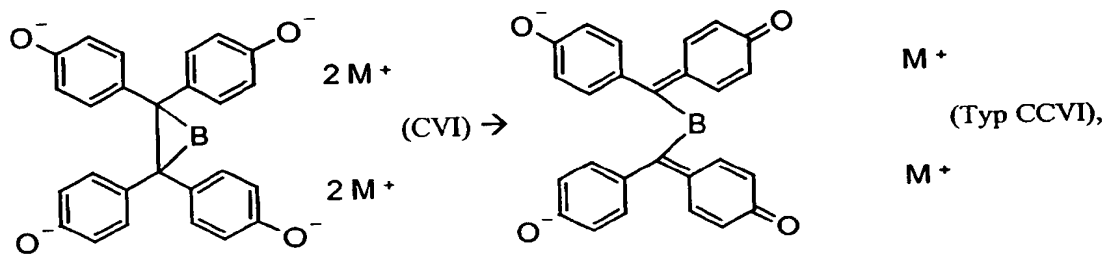
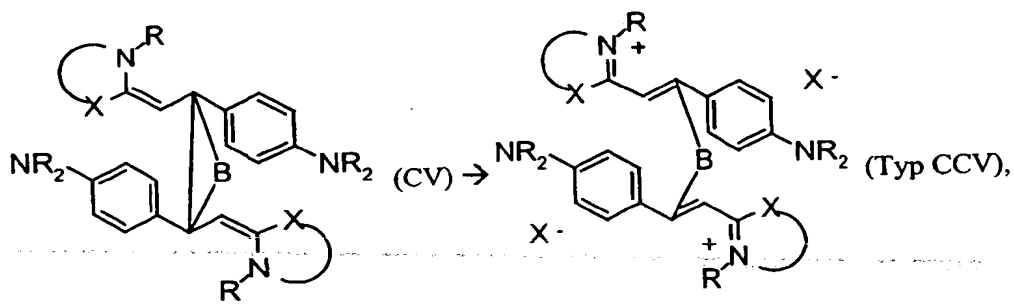
[0047] Elektrochrome Verbindungen OX₂ der Formel (I), die zu den aufgeführten Methinfarbstoffen der Formeln (CC) bis (CCII) führen, sind dann z. B. folgende ((C) bis (CII)):

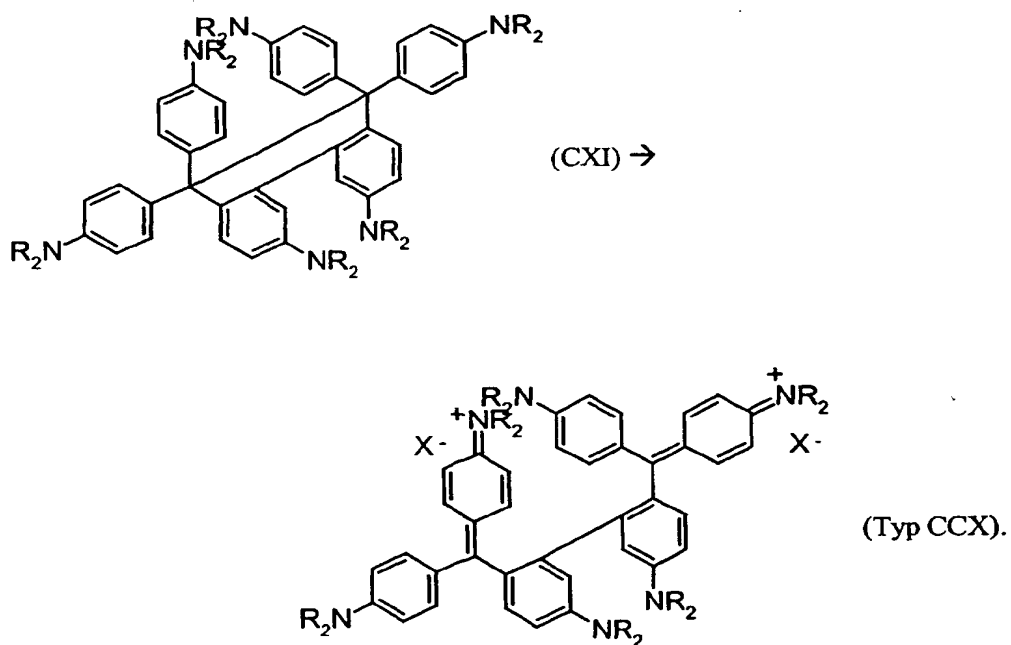
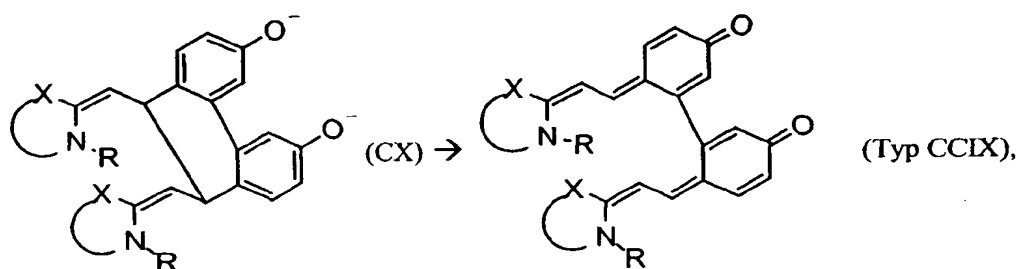
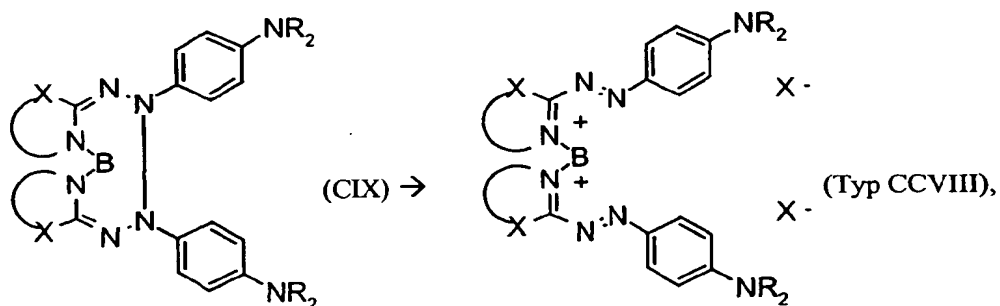




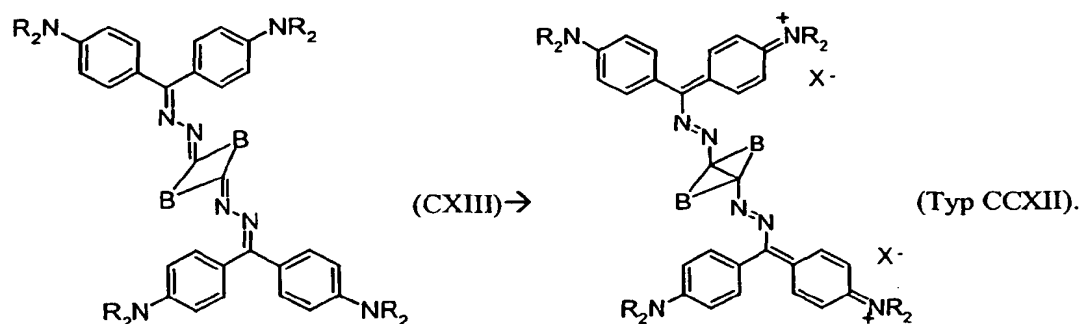
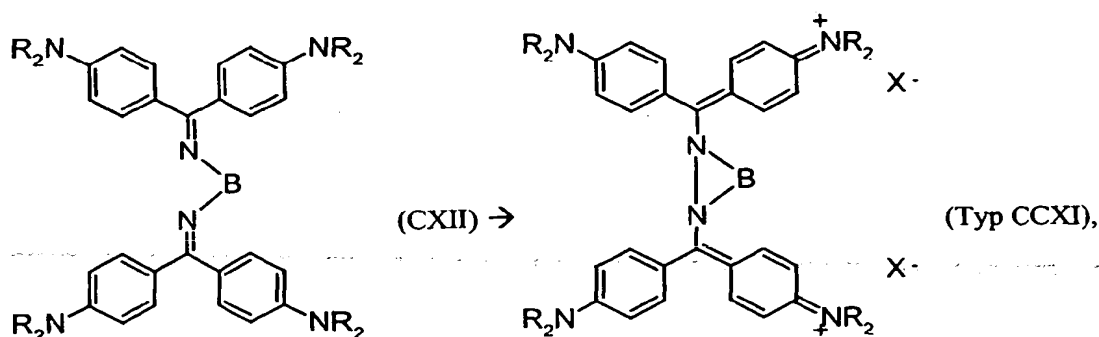
15 **[0048]** Elektrochrome Verbindungen RED₁ der Formel (II), die zu den aufgeführten Methinfarbstoffen der Formeln (CCIII) bis (CCX) führen, sind dann z. B. folgende ((CIII) bis (CXI)):







[0049] Elektrochrome Verbindungen RED₁ der Formel (III), die zu den aufgeführten Methinfarbstoffen der Formeln (CCXI) bis (CCXII) führen, sind dann z. B. folgende ((CXII) bis (CXIII)):



[0050] B steht für eine der oben näher beschriebenen Brücken.

[0051] Neben diesen erfindungsgemäßen Redoxsubstanzen der Formeln (I), (II) und (III) können im elektrochromen Medium zusätzlich auch alle anderen bekannten elektrochromen Substanzen enthalten sein. Namentlich, wenn nur eine Redoxsubstanz der Formel (I), (II) bzw. (III) im elektrochromen Medium enthalten ist, ist eine weitere Redoxsubstanz RED₁ bzw. OX₂ enthalten. Solche Redoxsubstanzen sind beispielsweise aus US-P 4.902.108, WO 97/30134, WO 97/30135 sowie K. Deuchert, S. Hünig, Angew. Chem. **90**, 927-938 (1978) und S. Hünig, H. Berneth, Topics in Current Chemistry **92**, 1-44 (1980) bekannt oder lassen sich analog herstellen. Ebenfalls geeignet sind Metallsalze oder Metallkomplexe, vorzugsweise von solchen Metallen, deren Oxidationsstufen sich um 1 unterscheiden, z. B. Fe (C₅H₅)₂^{0/+}, Fe₄[Fe(CN)₆]₃^{0/4+}, Lu(Pc)²⁺ bis 2⁻ (Pc = Phthalocyanin), Fe[Fe(CN)₆]₆^{0/1-}. Ebenfalls geeignete Redoxsubstanzen sind die oben bereits erwähnten redox-aktiven Anionen X⁻ und/oder Kationen M⁺. Es können auch Mischungen solcher Redoxsubstanzen eingesetzt werden.

[0052] Die Mischungsverhältnisse sind in weiten Grenzen variabel. Sie erlauben die Optimierung eines gewünschten Farbtons oder Schwärzegrades und/oder die Optimierung der gewünschten Dynamik der Vorrichtung.

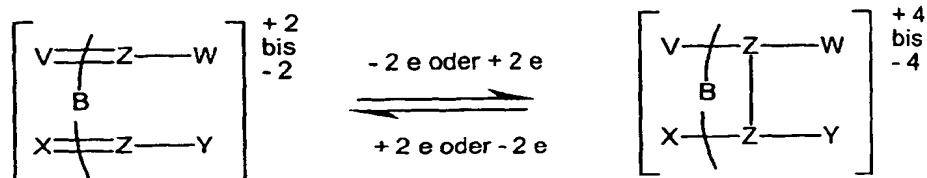
[0053] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine elektrochrome Verbindung, in der zwei gleiche oder verschiedene farbgebende Einheiten über mindestens eine Brücke so verbunden sind, dass bei Oxidation bzw. Reduktion zwischen den beiden Einheiten eine σ -Bindung gebildet oder gebrochen wird unter Farbwechsel der betreffenden Verbindung.

[0054] Es handelt sich hierbei um eine elektrochrome Verbindung RED₁ bzw. OX₂, deren beide Redoxzustände, die durch Bildung oder Bruch einer σ -Bindung ineinander übergehen, Absorptionsmaxima besitzen, die sich um mindestens 70 nm, vorzugsweise um mindestens 100 nm unterscheiden, wobei wenigstens eines der Absorptionsmaxima im sichtbaren Teil des Spektrums liegt.

[0055] Der langwellig absorbierende Redoxzustand der elektrochromen Verbindung RED₁ bzw. OX₂ liegt entweder bei geöffneter oder bei geschlossener σ -Bindung vor, wobei dieser langwellig absorbierende Redoxzustand sowohl durch Reduktion als auch durch Oxidation erzeugt werden kann.

[0056] Bevorzugt handelt es sich bei der vorstehend beschriebenen elektrochromen Verbindung um eine solche, die einem der Redoxzustände der folgenden Typen

Typ A:



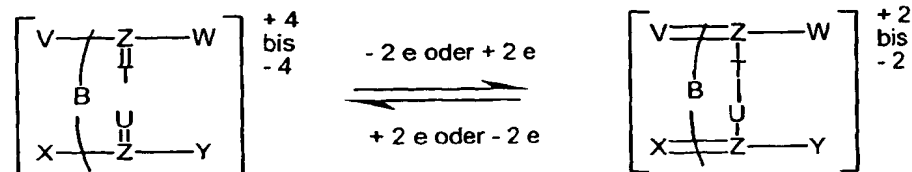
Absorption: langwellig

Sigma - Bindung: nein

kurzwellig

ja

Typ B:



Absorption: kurzwellig

Sigma - Bindung: nein

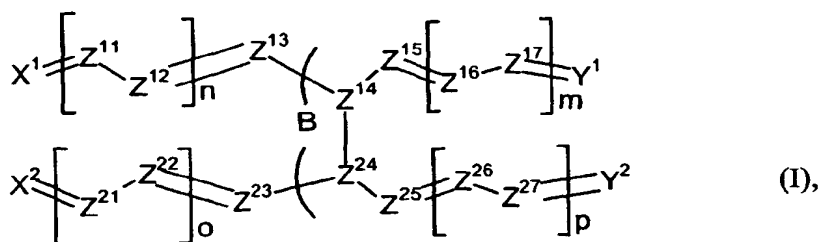
langwellig

ja

entspricht,
worindie langwellig absorbierenden Einheiten V=Z-W und X=Z-Y für Methinfarbstoffe stehen
und

B für eine Brücke steht.

[0057] Besonders bevorzugt entspricht die elektrochrome Verbindung der Formel (I)



worin

X¹, X², Y¹ und Y²

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen, das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten tragen kann und dann positiv geladen ist und im Falle N und P noch ein oder zwei Substituenten tragen kann und

EP 1 116 767 A2

im zweiten Fall positiv geladen ist,

Z¹¹ bis Z¹⁷ und Z²¹ bis Z²⁷

unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten,

5 B

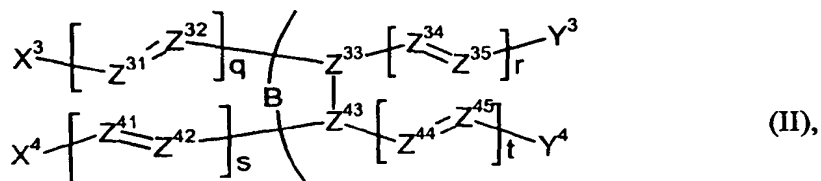
eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X¹, Z¹¹ bis Z¹³, Z¹⁵ bis Z¹⁷ und Y¹ sowie einem der Atome der Gruppe X², Z²¹ bis Z²³, Z²⁵ bis Z²⁷ und Y² ausgebildet ist, und

n, m, o und p

unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten.

10 [0058] Ebenfalls bevorzugt entspricht die elektrochrome Verbindung der Formel (II)

15



20

25 worin

X³, X⁴, Y³ und Y⁴

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen, das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten oder eine negative Ladung trägt und im Falle N und P noch zwei Substituenten trägt,

30 Z³¹ bis Z³⁵ und Z⁴¹ bis Z⁴⁵

unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten,

B

eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X³, Z³¹, Z³², Z³⁴, Z³⁵ und Y³ sowie einem der Atome der Gruppe X⁴, Z⁴¹, Z⁴², Z⁴⁴, Z⁴⁵ und Y⁴ ausgebildet ist, und

35

q, r, s und t

unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten,

unter der Einschränkung, dass nicht gleichzeitig

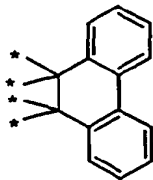
40 X³, X⁴, Y³ und Y⁴

Dimethylamino oder Methoxy oder X³-X⁴ und/oder Y³-Y⁴ für eine Brücke der Formel -O- stehen,

(Z³¹=Z³²)_q, (Z⁴¹=Z⁴²)_s, (Z³⁴=Z³⁵)_r und (Z⁴⁴=Z⁴⁵)_t o- oder p-Phenylen,

45 Z³³-Z⁴³ einen tetravalenten Rest der Formel

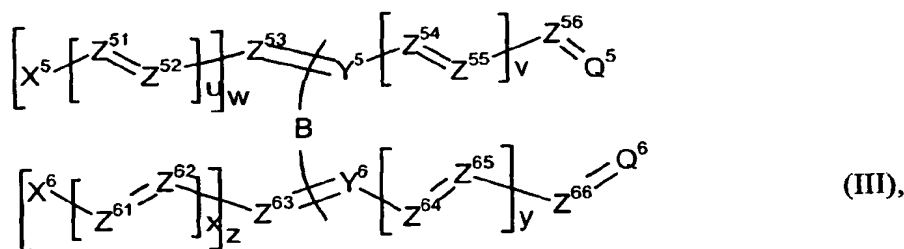
50



55

in dem die gesternt (*) Bindungen für die Anknüpfungsstellen stehen, bedeuten.

[0059] Ebenfalls bevorzugt entspricht die elektrochrome Verbindung der Formel (III)



worin

X^5 und X^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen, das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten oder eine negative Ladung trägt und im Falle N und P noch zwei Substituenten trägt,

Y^5 und Y^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N oder P oder für C, das noch einen Substituenten trägt, stehen,

Q^5 und Q^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N oder P, die noch einen Substituenten tragen, oder für C stehen, das noch zwei Substituenten trägt,

Z^{51} , Z^{52} , Z^{54} bis Z^{56} und Z^{61} , Z^{62} , Z^{64} bis Z^{66} unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten

Z^{53} und Z^{63}

C bedeuten, das noch einen Substituenten trägt, wenn w bzw. z 1 bedeuten,

B

eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X^5 , Z^{51} bis Z^{56} und Q^5 sowie einem der Atome der Gruppe X^6 , Z^{61} bis Z^{66} und Q^6 ausgebildet ist,

w und z

unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten und

u, v, x und y

unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten.

[0060] Mit Brücke B ist hier eine direkte Bindung oder beispielsweise eine der folgenden Gruppierungen gemeint: $-(CH_2)_a-$, $-CH=CH-CH=CH-$, o-Phenyl, $-CH=CH-o-C_6H_4-$, $-(CH_2)_b-o-$, m- oder p- $C_6H_4-(CH_2)_c-$, $-(CH_2)_b-o-(CH_2)_c-$, $-(CH_2)_b-NH-(CH_2)_c-$, wobei diese Brücken noch durch Substituenten, wie sie oben näher beschrieben sind, substituiert sein können und a, b und c unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten und b und/oder c zusätzlich 0 bedeuten dürfen.

[0061] Besonders bevorzugt bildet die Brücke B, die von den Substituenten zweier Atome der Gruppen X, Y, Z oder Q gebildet wird, einen Sechsring.

[0062] Aus Angew. Chem. 109, 1387 (1997) und Chem. Commun. 1998, 2193 sind elektrochrome Verbindungen bekannt, die unter Formel (II) fallen. Die Verwendung für elektrochrome Vorrichtungen ist jedoch nicht beschrieben.

[0063] In den oben genannten Substituentenbedeutungen sind Alkylreste, auch abgewandelte, wie z. B. Alkoxy- oder Aralkylreste, vorzugsweise solche mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen, sofern nichts anderes angegeben ist. Sie können geradkettig oder verzweigt sein und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen wie C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyano, C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonyl oder COOH.

[0064] Unter Cycloalkylresten werden vorzugsweise solche mit 3 bis 7 C-Atomen, insbesondere mit 5 oder 6 C-Atomen verstanden.

[0065] Alkenylreste sind vorzugsweise solche mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen.

[0066] Arylreste, auch solche in Aralkylresten, sind Phenyl oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, C₁- bis C₆-Alkoxy-carbonyl oder Nitro. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

[0067] Unter gegebenenfalls benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ringen werden insbesondere Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Thiazol, Benzthiazol, Indol, Pyrazol, Triazol, Thiophen, Isothiazol, Benzisothiazol, 1,3,4- oder 1,2,4-Thiadiazol, Pyridin, Chinolin, Pyrimidin und Pyrazin verstanden. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mono- oder Di-C₁- bis C₆-alkylamino, C₁- bis C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁- bis C₆-Alkylsulfonyl, C₁- bis C₆-Alkanoylamino, Phenyl oder Naphthyl. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

[0068] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen elektrochromen Substanzen der Formeln (I), (II) und (III). Näheres hierzu ist den Beispielen zu entnehmen.

[0069] Das erfindungsgemäße elektrochrome Medium enthält vorzugsweise mindestens ein Lösungsmittel, in dem die elektrochromen Substanzen, gegebenenfalls ein Leitsalz und gegebenenfalls weitere Zusätze gelöst sind. Das Lösungsmittel kann auch gelförmig verdickt sein, beispielsweise durch Polyelektrolyte, poröse Feststoffe oder Nanopartikel mit großer aktiver Oberfläche.

[0070] Geeignete Lösungsmittel sind alle unter den gewählten Spannungen redox-inerten Lösungsmittel, die keine Elektrophile oder Nukleophile abspalten können oder selber als ausreichend starke Elektrophile oder Nukleophile reagieren und so mit den farbigen Radikationen reagieren könnten. Beispiele sind Propylencarbonat, γ -Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Glutaronitril, Methylglutarnitril, 3,3'-Oxydipropionitril, Hydroxypropionitril, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, 3-Methylsulfolan oder Mischungen davon. Bevorzugt sind Propylencarbonat und Mischungen davon mit Glutaronitril oder 3-Methylsulfolan.

[0071] Im Falle oligomerer oder polymerer elektrochromer Verbindungen, die durch Verbrückung mehrerer Einheiten der Formeln (I) bis (III) wie oben beschrieben aufgebaut sein können, kann auf das Lösungsmittel auch verzichtet werden. Die Verbindungen werden dann beispielsweise in Form von Filmen oder Folien eingesetzt.

[0072] Das erfindungsgemäße elektrochrome Medium oder die erfindungsgemäße elektrochrome Lösung können mindestens ein inertes Leitsalz enthalten. Insbesondere wenn wenigstens eine der Substanzen des Redoxpaares RED₁/OX₂ ionischer Natur ist, kann auf den Zusatz eines Leitsalzes verzichtet werden.

[0073] Als inertes Leitsalz sind Lithium-, Natrium- und Tetraalkylammoniumsalze geeignet, insbesondere letztere. Die Alkylgruppen können zwischen 1 und 18 C-Atome aufweisen und gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist Tetrabutylammonium. Als Anionen zu diesen Salzen, aber auch als Anionen X- in ladungstragenden elektrochromen Substanzen der Formeln (I) bis (III) kommen alle redox-inerten, farblosen Anionen in Frage.

[0074] Beispiele sind Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Tetramethoxyborat, Tetrapropoxyborat, Tetraphenoxyborat, Perchlorat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Methansulfonat, Ethansulfonat, Tetradecansulfonat, Pentadecansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perfluorbutansulfonat, Perfluoroctansulfonat, Benzolsulfonat, Chlorbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, tert. Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Trifluormethylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluorosilicat, 7,8- oder 7,9-Dicarbanidoundecaborat(-1) oder (-2), die gegebenenfalls an den B- und/oder C-Atomen durch eine oder zwei Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Phenylgruppen substituiert sind, Dodecahydro-dicarbadodecaborat(-2) oder B-Methyl-C-phenyl-dodecahydrodicarbadodecaborat(-1).

[0075] Die Leitsalze werden vorzugsweise im Bereich 0 bis 1 mol/l eingesetzt.

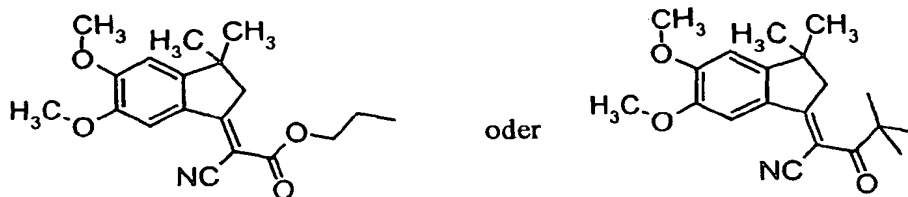
[0076] Als weitere Zusätze können Verdicker eingesetzt werden, um die Viskosität der elektroaktiven Lösung zu steuern. Das kann Bedeutung haben zur Vermeidung von Segregation, d.h. der Bildung von streifiger oder fleckiger Farbbildung bei längerem Betrieb der elektrochromen Vorrichtung im eingeschalteten Zustand, und zur Steuerung der Ausbleichgeschwindigkeit nach Abschalten des Stroms.

[0077] Als Verdicker eignen sich alle für diesen Zweck üblichen Verbindungen wie z. B. Polyacrylat, Polymethacrylat (Luctite L®), Polycarbonat oder Polyurethan.

[0078] Als weitere Zusätze für das elektrochrome Medium kommen UV-Absorber in Frage. Beispiele sind UVINUL® 3000 (2,4-Dihydroxybenzophenon, BASF), SANDUVOR® 3035 (2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, Clariant), Tinuvin® 571 (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, Ciba), Cyasorb 24™ (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, American Cyanamid Company), UVINUL® 3035 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL® 3039 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL® 3088 (2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat, BASF), CHIMASSORB® 90 (2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Ciba), SANDUVOR® PR-25 (4-Methoxybenzylidenmalonsäure-dimethylester, Clariant).

[0079] Bevorzugt sind die fünf Letztgenannten. Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen von UV-Absorbern, beispielsweise der vier Letztgenannten. Bevorzugt ist die Mischung aus UVINUL® 3039 und CHIMASSORB® 90.

[0080] Weitere Zusätze können Gelbfilter sein wie z. B.



[0081] Die UV-Absorber oder Gelbfilter werden im Bereich 0.01 bis 2 mol/l, vorzugsweise 0.04 bis 1 mol/l eingesetzt.

[0082] Das elektrochrome Medium enthält die elektrochromen Substanzen OX_2 und RED_1 , insbesondere die der Formeln (I) bis (III) jeweils in einer Konzentration von mindestens 10^{-4} mol/l, vorzugsweise 0.001 bis 0.5 mol/l. Die Gesamtkonzentration aller enthaltenen elektrochromen Substanzen liegt vorzugsweise unter 1 mol/l.

[0083] Zum Betrieb der erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtung wird eine konstante, gepulste oder in ihrer Amplitude veränderliche, beispielsweise sinus-rechteck- oder dreieckförmige veränderliche, Gleichspannung benutzt.

[0084] Es kann jedoch auch Wechselfspannung verwendet werden, also eine Spannung, deren Polarität sich mit einer bestimmten Frequenz verändert. Diese Spannungsänderung kann in Rechteckform, Dreieckform, Sinusform oder in beliebig anderer Form erfolgen. Insbesondere können die Phasen entgegengesetzter Polarität unterschiedlich lang sein.

[0085] Die Frequenz der Wechselfspannung bzw. der gepulsten bzw. der amplitudenveränderlichen Gleichspannung kann im Bereich von 10^{-2} bis 10^4 Hz, vorzugsweise 10^{-1} bis 10^3 Hz, besonders bevorzugt 10 bis 5×10^2 Hz liegen. Die Frequenz kann auch während des Betriebs veränderlich sein. Eine besonders bevorzugte Form der frequenzveränderlichen Wechselfspannung sind die in Fig. 1 gezeigte rechteckförmige Wechselfspannung, sowie Abwandlungen davon mit derselben Frequenzfolge, aber mit dreieck- oder sinusförmigem Verlauf.

[0086] Die Amplitude der angelegten Spannung hängt von der gewünschten Farbtiefe und von den Reduktions- bzw. Oxidationspotentialen der verwendeten OX_2 und RED_1 ab. Die Differenz der Reduktions- und Oxidationspotentiale ist ein Richtwert für die erforderliche Spannung, jedoch kann die elektrochrome Vorrichtung bereits bei niedrigerer oder auch mit höherer Spannung betrieben werden.

[0087] Wird die Spannung abgeschaltet, so entfärbt sich die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung wieder. Diese Löschung kann dadurch beschleunigt werden, dass die kontaktierten Segmente bzw. Platten kurzgeschlossen werden. Auch durch mehrmaliges Umpolen der Spannung, gegebenenfalls bei gleichzeitiger Verringerung der Spannung, kann die Anzeige sehr rasch gelöscht werden.

[0088] Durch Variation der Schichtdicke der elektrochromen Vorrichtung, der Viskosität der elektrochromen Lösung und/oder durch die Auswahl von elektrochromen Substanzen im Hinblick auf ihre Diffusions- oder Driftfähigkeit lassen sich die Einschalt- und Ausschaltzeiten der Anzeigevorrichtung in weiten Grenzen beeinflussen. So zeigen beispielsweise dünne Schichten kürzere Schaltzeiten als dicke. Die Größe der Moleküle des elektrochromen Mediums, insbesondere bei den über B verbrückten oder den oligo- oder polymeren Systemen beeinflusst die Diffusions- oder Driftfähigkeit. Je größer die Moleküle sind, desto geringer ist ihre Diffusions- und Driftfähigkeit. Auch der Ladungszustand der Moleküle beeinflusst die Driftfähigkeit. Je höher die Ladung bei gleicher Molekülgröße ist, desto größer ist die Driftgeschwindigkeit. Es lassen sich also schnell und langsam schaltbare Vorrichtungen bauen, die den jeweiligen Einsatzzwecken optimal angepaßt sind.

[0089] Die Vorrichtung kann in einem Stromspar- oder Refresh-Modus betrieben werden. Im Stromspar- oder Refresh-Modus wird die an der Vorrichtung anliegende Gleichspannung oder Wechselfspannung immer wieder unterbrochen. In den spannungsfreien Phasen sind die Kontakte der Vorrichtung nicht leitfähig miteinander verbunden. Die Phasen mit Spannung und die spannungsfreien Phasen wechseln sich ab und können von gleicher oder unterschiedlicher Dauer sein. In einer bevorzugten Betriebsform sind die Phasen, in denen Spannung anliegt, kürzer als die Phasen ohne Spannung. Das Verhältnis kann zwischen 1:1,5 bis 1:30, vorzugsweise zwischen 1:2 und 1:10 liegen. Die absolute Dauer der Phasen kann sehr unterschiedlich sein und hängt im wesentlichen von der Bauform der Vorrichtung ab. Mit zunehmender Viskosität des elektrochromen Mediums und/oder Schichtdicken der Vorrichtung kann die absolute Dauer der Phasen zunehmen. Bei Schichtdicken von 100 bis 400 μm kann die Phasendauer im Bereich von 0,5 bis 20 Sekunden liegen. Bei niedrig viskosem elektrochromem Medium und/oder bei geringen Schichtdicken der Vorrichtung, z.B. 5 bis 50 μm , kann die absolute Dauer unter einer Sekunde liegen, beispielsweise 0,001 bis 0,5 Sekunden, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Sekunden. Durch die spannungsfreien und damit stromlosen Phasen werden je nach Verhältnis der Phasenlängen erhebliche Mengen an elektrischem Strom eingespart. Bei einem Verhältnis von 1:9 werden z.B. 90 % des Stroms im Vergleich zum Dauerbetrieb gespart. Durch die Bauart der Vorrichtung und die daran ange-

paßte absolute Phasenlänge wird ein Schwanken oder Flackern der Intensität der eingeschalteten elektrochromen Vorrichtung oder ihrer Segmente oder Pixel sowie eine Unschärfe der Segmente oder Pixel durch Diffusion während der spannungslosen Phasen vermieden.

[0090] Spezielle Ausführungsformen der erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtung können beispielsweise die folgenden sein, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind. Dabei werden zwei Grundtypen unterschieden:

Typ 1: vollflächige elektrochrome Vorrichtung.

Typ 2: elektrochrome Anzeigevorrichtungen mit strukturierten Elektroden.

[0091] **Typ 1 (unverspiegelt):** aus dem Bereich Lichtschutz/ Lichtfilter: Fensterscheiben für z.B. Gebäude, Straßenfahrzeuge, Flugzeuge, Eisenbahnen, Schiffe, Dachverglasungen, Autosonnendächer, Verglasung von Gewächshäusern und Wintergärten, Lichtfilter beliebiger Art.

[0092] Aus dem Bereich Sicherheit/ Geheimhaltung: Trennscheiben für z.B. Raumteiler in z.B. Büros, Straßenfahrzeugen, Flugzeugen, Eisenbahnen, Sichtschutzscheiben an z.B. Bankschaltern, Türverglasungen, Scheiben für z.B. Motorrad- oder Pilotenhelme.

[0093] Aus dem Bereich Design: Verglasung von Backöfen, Mikrowellengeräten, anderen Haushaltsgeräten, Möbeln.

[0094] Aus dem Bereich Anzeigen: Spannungsmesser, z. B. Batterieprüfer, Tankanzeigen, Tachometer.

[0095] **Typ 1 (verspiegelt):** Spiegel jeglicher Art, z. B. für Straßenfahrzeuge, Eisenbahnen, insbesondere plane, sphärische, asphärische Spiegel und Kombinationen daraus, z.B. sphärisch/asphärisch, Spiegelverglasung in Möbeln.

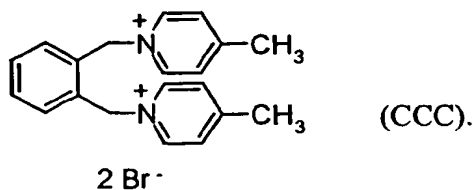
[0096] **Typ 2:** Anzeigevorrichtungen jeglicher Art, z. B. Segment- oder Matrixanzeigen, z.B. für Uhren, Computer, Elektrogeräte, Elektronikgeräte wie Radios, Verstärker, Fernseher, CD-Player etc., Zielanzeige in Bussen und Zügen, Abfahrts- oder Abfluganzeigen in Bahnhöfen und Flughäfen, Flachbildschirme, alle Anwendungen, die unter Typ 1 genannt sind, die mindestens eine schaltbare, statische oder variable Anzeigevorrichtung enthalten, z. B. Trennscheiben, die Anzeigen wie z.B. "Bitte nicht stören", "Schalter nicht besetzt" enthalten, z.B. Auto-Spiegel, die Anzeigen beliebiger Art enthalten wie z. B. Anzeige der Temperatur, Störungen im Fahrzeug (z.B. Öltemperatur, offene Türen), Zeit, Himmelsrichtung etc.

Beispiele

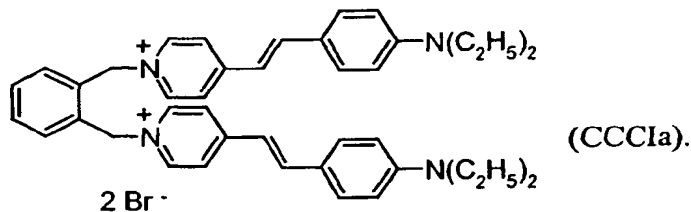
Beispiel 1

[0097]

a) 8,2 g o-Xylylendibromid und 5,6 g γ -Picolin wurden in 60 ml γ -Butyrolacton 2 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit 3 x 10 ml γ -Butyrolacton gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Man erhielt 11,6 g (86 % d. Th.) eines weißen Pulvers der Formel

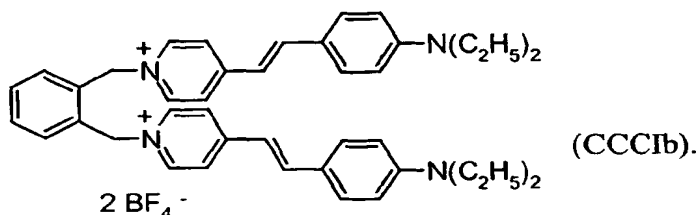


b) 9,0 g dieses Produkts wurden in 20 g Eisessig eingetragen. 20 ml Piperidin tropften unter Kühlung dazu. Schließlich wurden 7,1 g 4-Diethylaminobenzaldehyd eingestreut. Die Mischung wurde 2 h bei 80°C gerührt, abgekühlt und auf 350 ml Wasser ausgetragen. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde abgesaugt, mit 50 ml Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 11,5 g (75 % d. Th.) tiefrotes Pulvers des Farbstoffs der Formel



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 1,12 (t), 3,42 (q), 5,96 (s), 6,73 (d), 7,16 (d), 7,27 (m), 7,53 (m), 7,56 (d), 7,96 (d), 8,08 (d), 8,74 (d).

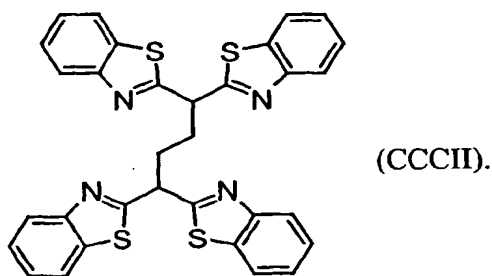
c) 7,7 g dieses Bromids wurden in 170 ml Methanol gelöst. In der Siedehitze wurden 13,2 g Tetrabutylammoniumtetrafluorborat zugesetzt. Nach 15 min Kochen wurde abgekühlt, abgesaugt, mit 3 x 10 ml Methanol gewaschen und bei 40°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 5,8 g (74 % d. Th.) tiefrotes, blau glänzendes Pulver der Formel



Beispiel 2

[0098]

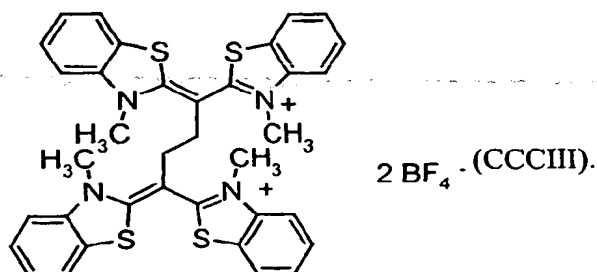
a) Eine Mischung von 3,44 g Butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetraethylester und 6,25 g 2-Mercaptoanilin wurden in 100 ml Polyphosphorsäure 2 h auf 80 bis 90°C, 3 h auf 120°C und schließlich 1 h auf 140°C erhitzt. Das Gemisch wurde auf 80°C abgekühlt und in 200 ml gekühltes Wasser eingerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit halbgesättigter Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert und das kristalline Produkt mit Ethanol gewaschen. Man erhielt 1,71 g (29 % d. Th.) eines hellgelben kristallinen Feststoffs der Formel



Schmp. 248-250°C.

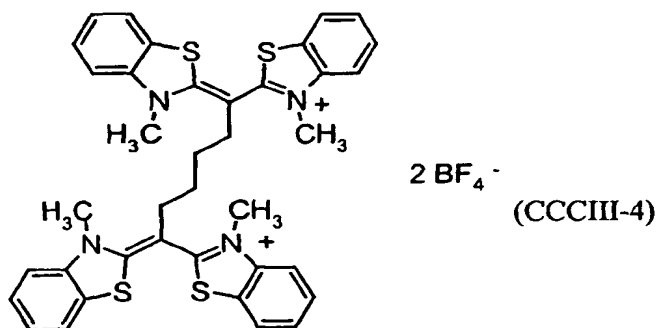
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2,70 (m), 5,09 (m), 7,33-7,46 (m), 7,79-8,00 (m).

b) 400 mg dieser Substanz wurden in 8 ml Dichlormethan suspendiert und bei 0°C mit 460 mg Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Es wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. 180 mg Ethyldi(isopropyl)amin wurden zuge-
 5
 10
 15
 20
 25



¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3,22 (s), 3,29 (s), 7,51-7,95 (m).
 Spektroelektrochemie (Reduktion): Fig. 2.

[0099] In analoger Weise können auch elektrochemische Verbindungen hergestellt werden, die statt der —CH₂—
 CH₂—Brücke eine —(CH₂)₃— oder —(CH₂)₄—Brücke enthalten, z. B.

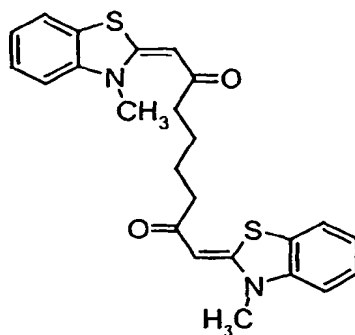


Spektroelektrochemie (Oxidation) von (CCCIII-4): Fig. 3.

Beispiel 3

[0100]

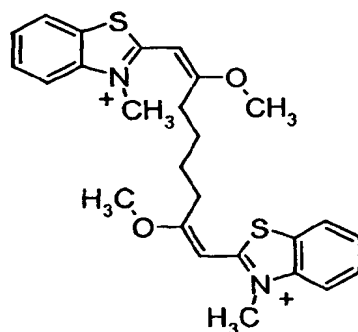
a) Eine Suspension von 2,75 g 2,3-Dimethylbenzthiazolium-methosulfat in 15 ml wasserfreiem Pyridin wurde auf 0°C gekühlt und mit 0,91 g Adipinsäuredichlorid tropfenweise versetzt. Das Gemisch wurde 30 min bei 0°C gerührt und anschließend 15 min auf 80°C erhitzt. Zu der heißen Lösung wurden 15 ml Methanol gegeben. Der Nieder-
 50
 55



(CCCIV).

Schmp. 218 °C.

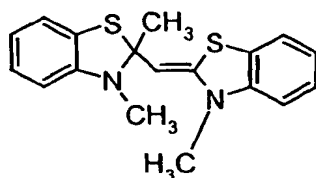
b) 440 mg Trimethyloxonium-tetrafluoroborat wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 436 mg der Verbindung aus a) versetzt. Einige Tropfen Ethyldi(isopropyl)amin wurden zugesetzt. Nach 60 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension abgesaugt. Man erhielt 600 mg (94 % d. Th.) eines farblosen kristallinen Feststoffs der Formel

2 BF₄⁻

(CCCV).

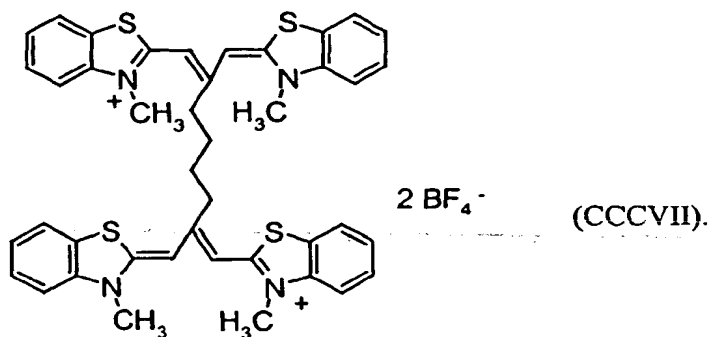
Schmp. 235-237 °C.

c) 1,5 g der Verbindung aus b) wurden in 60 ml Methanol suspendiert, auf 40°C erwärmt und mit 2,20 g der Verbindung der Formel



(CCCVI).

versetzt. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Extraktion mit Isopropanol lieferte 668 mg eines roten Nebenprodukts und als Rückstand 465 mg (23 % d. Th.) eines grün-metallisch glänzenden kristallinen Feststoffs der Formel



Schmp. 295-296 °C.

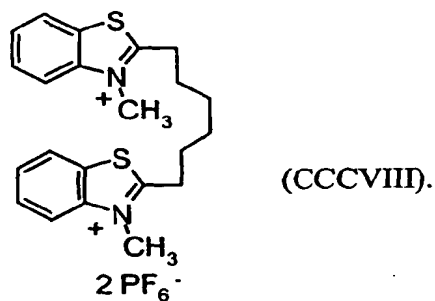
¹H-NMR ([D₆]-DMSO): δ = 2,00 (m), 3,03 (m), 3,92 (s), 6,47 (s), 7,34 bis 7,90 (m).

Spektroelektrochemie (Reduktion): Fig. 4.

Beispiel 4

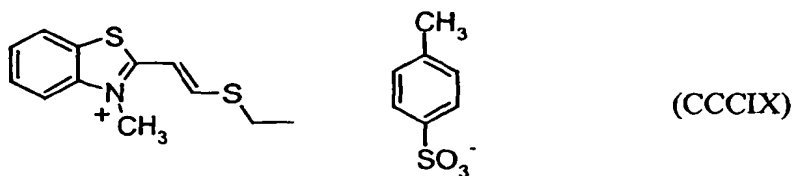
[0101]

a) 5,22 g Korksäure wurden in 45 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 6,24 g N-Methylmorpholin versetzt und unter Rühren auf -20°C abgekühlt. Es wurden 8,82 g Chlorameisensäureisobutylester und nach 15 min 8,97 g o-Methylaminothiophenol zugegeben. Nach 5 min wurde das Kältebad entfernt und die hellgelbe Suspension 45 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 25,0 g Ammonium-hexafluorophosphat in 50 ml konz. Salzsäure zugetropft. Der auftretende farblose Niederschlag wurde mit Eiswasser und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 17,7 g (88 % d. Th.) farblose Kristalle der Formel



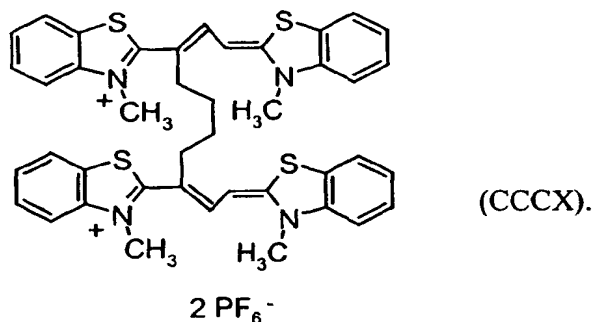
Schmp. 252-256 °C.

b) 0,50 g der Verbindung der Formel



EP 1 116 767 A2

und 0,32 g der Verbindung aus a) wurden in 20 ml Pyridin gelöst und 30 min zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der sich bildende blaue kristalline Niederschlag abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt 240 mg (48 % d. Th.) eines blau-metallisch glänzenden Feststoffs der Formel



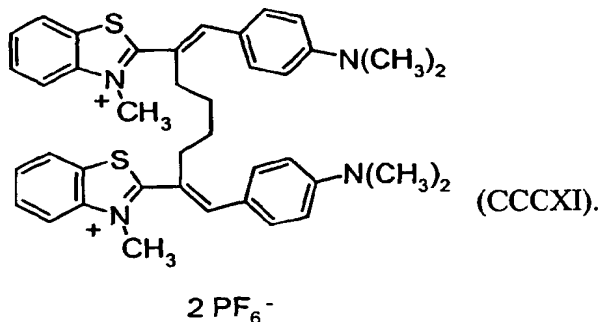
Schmp. 284-285 °C.

¹H-NMR ([D₆]-DMSO): δ = 1,77 (m), 2,79 (m), 3,74 (s), 4,09 (s), 6,17 (d), 7,07-8,06 (m).

Spektroelektrochemie (Reduktion): Fig. 5.

Beispiel 5

[0102] 0,50 g der Verbindung der Formel (CCCVIII) aus Beispiel 4a und 0,24 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd wurden in 10 ml Acetanhydrid suspendiert und 30 min zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in eine heiße Lösung von 0,65 g Ammonium-tetrafluoroborat in 30 ml Wasser getropft. Der sich bildende Niederschlag wurde abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt 0,53 g (76 % d. Th.) eines metallisch glänzenden roten Feststoffs der Formel



Schmp. 158°C.

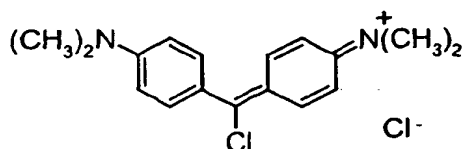
¹H-NMR ([D₆]-DMSO): δ = 1,72 (m), 2,95 (m), 3,00 (s), 4,23 (s), 7,24 (s), 6,75-8,41 (m).

Spektroelektrochemie (Reduktion): Fig. 6.

Beispiel 6

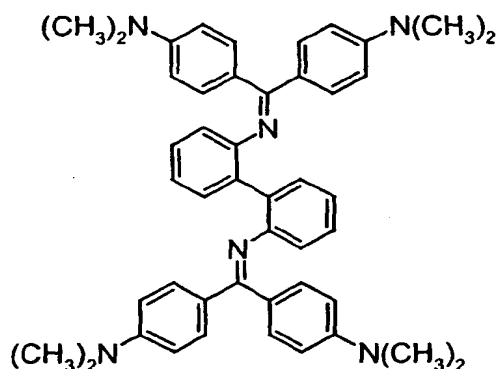
[0103]

a) Eine Lösung von 2,0 g Michler's Keton und 1,2 g Thionylchlorid in 30 ml Toluol wurde 3 h bei 20 bis 25°C gerührt. Dann wurde der Feststoff abfiltriert, mit 20 ml Toluol digeriert, erneut filtriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 1,9 g (80 % d. Th.) tiefblaue Kristalle der Formel



(CCCXII).

b) Man tropfte bei 20 - 25°C zu einer Lösung von 349 mg der Verbindung der Formel (CCCXII) (aus a)) und 275 mg Triethylamin in 20 ml Dichlormethan eine Lösung von 100 mg 2,2'-Diaminobiphenyl in 2 ml Dichlormethan. Die Reaktionsmischung wurde mit 2 x 10 ml gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und 10 ml gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Man erhielt 320 mg rotes Öl. Dieses wurde über Nacht mit 10 ml Ethylacetat/Hexan (1:4) bei 20 - 25°C digeriert, wobei ein orangefarbenes Pulver ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert. Der Rückstand wurde in gleicher Weise 3 x mit je 10 ml Diethylether digeriert und jedesmal die überstehende Lösung abpipettiert. Schließlich wurde der Feststoff bei 50°C im Vakuum von 5×10^{-2} Torr getrocknet. Man erhielt 230 mg (65 % d. Th.) orangefarbenes Pulver der Formel



(CCCXIII).

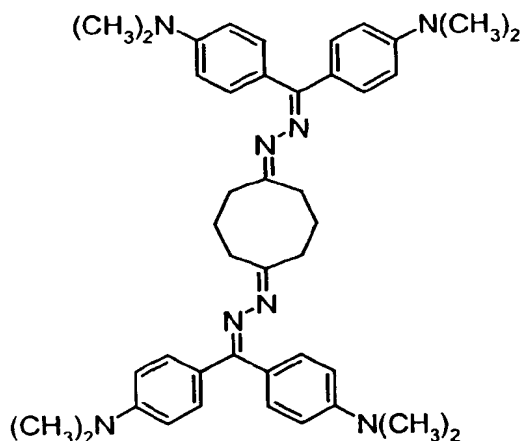
Schmp. 254-256 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 2,86, 2,97 (je s), 6,29, 6,63, 6,77, 7,70 (je d), 6,65, 6,72, 6,95 (je m).

Spektroelektrochemie (Oxidation): Fig. 7.

Beispiel 7

[0104] 0,8 g Michler's Ketonhydrazon und 0,2 g 1,5-Cyclooctandion wurden in 10 ml Dichlormethan in Gegenwart von 10 ml Eisessig und 50 mg Molekularsieb (4 μm) 2 h bei 20 - 25°C gerührt. Das Molekularsieb wurde abfiltriert. Die Lösung wurde rasch mit 10 ml gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und 10 ml gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel nahm man das zurückgebliebene stark viskose Öl in 1 ml Ethylacetat auf, tropfte unter Rühren 10 - 20 ml Petrolether (30 - 50°C) dazu, rührte über Nacht bei 20 - 25°C, filtrierte den Feststoff ab, wusch ihn mit 10 ml Petrolether (30 - 50°C) und trocknete ihn bei 50°C im Vakuum von 5×10^{-2} Torr. Man erhielt 0,7 g (73 % d. Th.) eines blassgelben Pulvers der Formel



(CCCIV).

Schmp. 209 - 210 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ - 2,05, 2,44, 2,46 (je m), 2,89, 2,96, 2,97, 3,00 (je s), 6,63, 7,22, 7,54, 7,64 (je m).

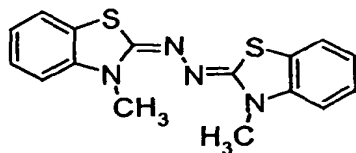
Spektroelektrochemie (Oxidation): Fig. 8.

Beispiel 8

[0105] Gemäß Fig. 1 wurde eine Zelle aufgebaut. Es wurden hierzu zwei Glasplatten 1 und 2 benutzt, die auf einer Fläche mit ITO beschichtet sind.

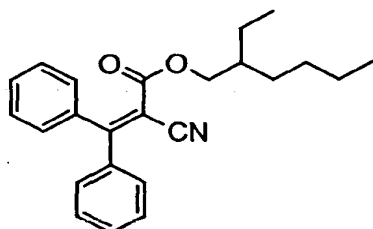
[0106] Eine Mischung aus 97 % photohärtendem Epoxikleber DELO-Katiobond® 4594 (DELO Industrieklebstoffe, Landsberg) und 3 % Glaskugeln mit 200 µm Durchmesser wurde ringförmig 3 auf die mit ITO-beschichtete Seite der Glasplatte 1 so aufgetragen, dass eine 2 mm breite Öffnung 4 ausgespart wurde. Nun wurde die Glasplatte 2 so auf die Kleberaupe gelegt, dass die ITO-Schichten der beiden Platten 1 und 2 einander zugewandt waren und eine Geometrie entstand, wie in Fig. 1 gezeigt. Die Aushärtung des Klebers erfolgte durch 10-minütiges Belichten mit Tageslicht in der Nähe eines Fensters und anschließend für 20 min bei 105°C ohne Belichtung.

[0107] Eine Schale wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung gefüllt, die 0,002 molar an der elektrochemischen Verbindung der Formel (CCCIb) des Beispiels 1 und 0,004 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



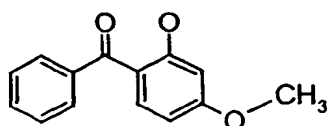
(CCCXV)

und jeweils 0,1 molar an den UV-Absorbern der Formeln



(CCCL)

und



(CCCLI)

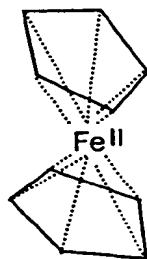
in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylencarbonat war.

[0108] Dann wurde die Zelle unter Stickstoffatmosphäre senkrecht so in die Schale gestellt, dass die Öffnung 4 sich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befand. Die Schale mit der Zelle wurde in einen Exsiccator gestellt. Dieser wurde auf 0,05 mbar evakuiert und anschließend vorsichtig mit Stickstoff belüftet. Während der Belüftung stieg die elektrochrome Lösung durch die Öffnung 4 in die Zelle hinein und füllte bis auf eine kleine Blase das gesamte Volumen aus. Die Zelle wurde aus der Lösung entnommen, unter Stickstoffatmosphäre an der Öffnung 4 gereinigt, indem sie mit einem Papiertuch abgeputzt wurde, und mit dem photochemisch härtbaren Acrylatkleber DELO-Photobond® 4497 (DELO Industrieklebstoffe, Landsberg) verschlossen. Anschließend wurde 1 min unter Stickstoffatmosphäre mit der Lampe DELOLUX® 03 (DELO Industrieklebstoffe, Landsberg) die sich in einem Abstand von 8 cm zur Öffnung 4 befand, belichtet und bei Raumtemperatur über Nacht unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet.

[0109] Die Zelle war brillant rot gefärbt ($\lambda_{\max} = 502$ nm, Extinktion = 2,2). Durch Anlegen einer Spannung von 1,6 V an die beiden Platten 1 und 2 färbte sich die Zelle rasch schmutzig rot ($\lambda_{\max} = 410$ nm; 502 nm, Extinktion = 1,8; 650 nm; 735 nm). Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte bildete sich die brillantrote Färbung wieder rasch zurück. 5 000 solcher Schaltzyklen wurden ohne Veränderung des Schaltverhaltens überstanden.

Beispiel 9

[0110] Es wurde eine Zelle gebaut wie in Beispiel 8, jedoch wurde die elektrochrome Verbindung der Formel (CCCXV) durch Ferrocen der Formel



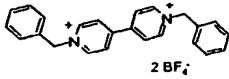
(CCCXVI)

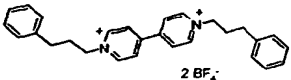
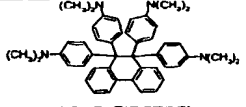
ersetzt. Die Zelle zeigte ebenfalls eine brillantrote Färbung ($\lambda_{\max} = 502$ nm, Extinktion = 2,2). Durch Anlegen einer

Spannung von 1,4 V an die beiden Platten 1 und 2 wurde die Färbung der Zelle schwächer rot ($\lambda_{\max} = 502 \text{ nm}$, Extinktion = 1,75).

Beispiele 10-17

[0111] Analog zu den Beispielen 8 und 9 wurden Zellen hergestellt, die statt der elektrochemischen Verbindung der Formel (CCCIb) andere erfindungsgemäße elektrochemische Verbindungen und eine jeweils dazu passende, reduzierbare oder oxidierbare 2. elektrochrome Verbindung enthielten. Man erhielt folgende Zellen:

Beispiel	elektrochemische Verbindung	2. elektrochrome Verbindung	Farbe	Spannung
10	(CCCIH)	(CCCXVI)	zitronengelb → heller gelb	2 V
11	(CCCVII)	(CCCXVI)	rot → heller rot	1,5 V
12	(CCCIH)	 (CCCXVII)	zitronengelb → gelbstichig grün	1,5 V
13	(CCCX)	(CCCXV)	blau → grün	1,5 V

Beispiel	elektrochemische Verbindung	2. elektrochrome Verbindung	Farbe	Spannung
14	(CCCXI)	(CCCXVI)	brillantorange → blass orange	1,3 V
15	(CCCXIII)	 (CCCXVIII)	orangegelb → olivgrün	1,7 V
16	(CCCXIV)	(CCCXVIII)	blass gelb → grün	1,2 V
17	 (CCCXIX)	(CCCXVII)	farblos → blau	1,6 V

[0112] Erläuterung der Abbildungen:

Fig. 1: Skizze einer Zelle gemäß Beispiel 8

Fig. 2 - 8: Spektroelektrochemische Untersuchungen (s. J. Salbeck, J. Electroanal. Chem. 1992, 340, 169):

[0113] Elektrochemische Apparatur: polierte Platinscheibenelektrode ($\varnothing 6 \text{ mm}$) als Arbeitselektrode, Platingegen-
elektrode und Silberdraht als Referenzelektrode; Lösungsmittel Acetonitril oder Methylenchlorid, Tetrabutylammoni-
umhexafluorophosphat als Leitsalz (0,1 molar).

[0114] Spektroskopische Messung: Messung in Reflexion an der Platinscheibenelektrode mit Hilfe eines Lichtleiters
mit dem UV-Spektrometer Lambda 19 von Perkin-Elmer.

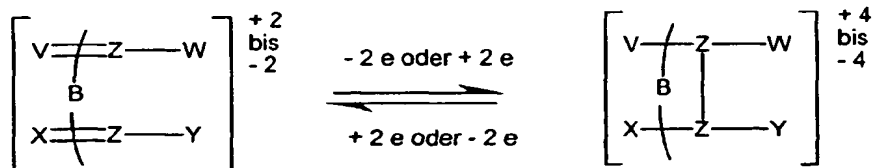
[0115] Der Pfeil zeigt an, ob die Absorption zu- oder abnimmt, wenn die angelegte Spannung ausgehend von 0 V

in der in der Abbildung angegebenen Weise verändert wird.

Patentansprüche

1. Elektrochrome Vorrichtung, enthaltend zwei Platten oder Folien, von denen wenigstens eine transparent ist und die auf den einander zugewandten Seiten mit einer leitfähigen Schicht versehen sind, wobei wenigstens eine der leitfähigen Schichten transparent ist, wobei durch die Platten oder Folien und einen Dichtungsring ein Volumen definiert ist, in dem sich ein elektrochromes Medium befindet, das mindestens eine reduzierbare Verbindung OX_2 und mindestens eine oxidierbare Verbindung RED_1 enthält, die durch Elektronenaufnahme an der Kathode bzw. durch Elektronenabgabe an der Anode in ihre jeweiligen Redoxzustände RED_2 und OX_1 übergehen, wobei nach Ladungsausgleich zwischen RED_2 und OX_1 jeweils wieder die ursprünglichen Redoxzustände OX_2 und RED_1 zurückgebildet werden, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein RED_1 oder ein OX_2 eine elektrochrome Verbindung ist, in der zwei gleiche oder verschiedene farbgebende Einheiten über mindestens eine Brücke so verbunden sind, dass bei Oxidation bzw. Reduktion zwischen den beiden Einheiten eine σ -Bindung gebildet oder gebrochen wird unter Farbwechsel der betreffenden Verbindung.
2. Elektrochrome Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Redoxzustände der elektrochromen Verbindung RED_1 bzw. OX_2 , die durch Bildung oder Bruch einer σ -Bindung ineinander übergehen, Absorptionsmaxima besitzen, die sich um mindestens 70 nm, vorzugsweise um mindestens 100 nm unterscheiden, wobei wenigstens eines der Absorptionsmaxima im sichtbaren Teil des Spektrums liegt.
3. Elektrochrome Vorrichtung gemäß einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der langwellig absorbierende Redoxzustand entweder bei geöffneter oder bei geschlossener σ -Bindung vorliegt, wobei dieser langwellig absorbierende Redoxzustand sowohl durch Reduktion als auch durch Oxidation erzeugt werden kann.
4. Elektrochrome Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Redoxzustände OX_2 und RED_2 bzw. RED_1 und OX_1 der elektrochromen Verbindung einem der folgenden Typen

Typ A:



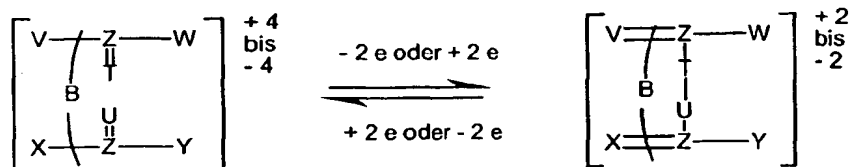
Absorption: langwellig

Sigma - Bindung: nein

kurzwellig

ja

Typ B:



Absorption: kurzwellig

Sigma - Bindung: nein

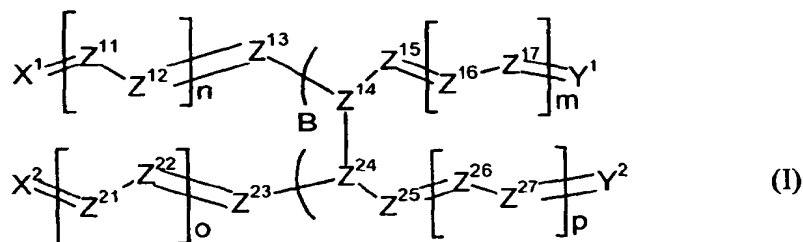
langwellig

ja

entsprechen,
 worin
 die langwellig absorbierenden Einheiten V=Z-W und X=Z-Y für Methinfarbstoffe stehen
 und

B für eine Brücke steht.

5. Elektrochrome Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein OX₂ der Formel (I)



entspricht,
 worin

X¹, X², Y¹ und Y²

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen, das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten tragen kann und dann positiv geladen ist und im Falle N und P noch einen oder zwei Substituenten tragen kann und im zweiten Fall positiv geladen ist,

Z¹¹ bis Z¹⁷ und Z²¹ bis Z²⁷

unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten,

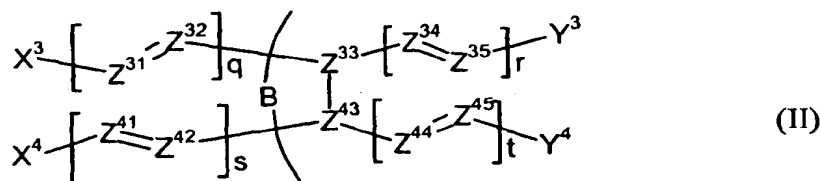
B

eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X¹, Z¹¹ bis Z¹³, Z¹⁵ bis Z¹⁷ und Y¹ sowie einem der Atome der Gruppe X², Z²¹ bis Z²³, Z²⁵ bis Z²⁷ und Y² ausgebildet ist, und

n, m, o und p

unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten.

6. Elektrochrome Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein RED₁ der Formel (II)



entspricht,
worin

X^3 , X^4 , Y^3 und Y^4

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen, das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten oder eine negative Ladung trägt und im Falle N und P noch zwei Substituenten trägt,

Z^{31} bis Z^{35} und Z^{41} bis Z^{45}

unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten,

B

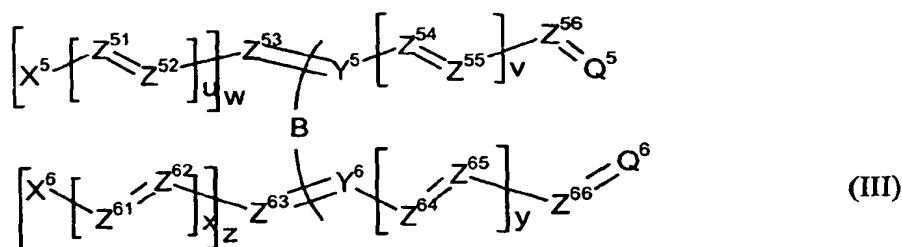
eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X^3 , Z^{31} , Z^{32} , Z^{34} , Z^{35} und Y^3 sowie einem der Atome der Gruppe X^4 , Z^{41} , Z^{42} , Z^{44} , Z^{45} und Y^4 ausgebildet ist, und

q, r, s und t

unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten.

7. Elektrochrome Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Atom X^1 , X^2 , Y^1 oder Y^2 bzw. X^3 , X^4 , Y^3 oder Y^4 Bestandteil eines heterocyclischen Rings ist.

8. Elektrochrome Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein RED₁ der Formel (III)



entspricht,
worin

X^5 und X^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen, das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten oder eine negative Ladung trägt und im Falle N und P noch zwei Substituenten trägt,

Y^5 und Y^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N oder P oder für C, das noch einen Substituenten trägt, stehen,

Q^5 und Q^6

unabhängig voneinander für eine Heteroatom wie N oder P, die noch einen Substituenten tragen, oder für C stehen, das noch zwei Substituenten trägt,

EP 1 116 767 A2

Z⁵¹, Z⁵², Z⁵⁴ bis Z⁵⁶ und Z⁶¹, Z⁶², Z⁶⁴ bis Z⁶⁶ unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten

Z⁵³ und Z⁶³ C bedeuten, das noch einen Substituenten trägt, wenn w bzw. z 1 bedeuten,

B eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X⁵, Z⁵¹ bis Z⁵⁶ und Q⁵ sowie einem der Atome der Gruppe X⁶, Z⁶¹ bis Z⁶⁶ und Q⁶ ausgebildet ist,

w und z unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten und

u, v, x und y unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten.

9. Elektrochrome Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Brücke B zwischen einem der Atome der Gruppe Z⁵⁴ bis Z⁵⁶ und Q⁵ und einem der Atome der Gruppe Z⁶⁴ bis Z⁶⁶ und Q⁶ ausgebildet ist, wobei das entsprechende Atom Z⁵⁴, Z⁵⁵, Z⁵⁶, Z⁶⁴, Z⁶⁵ bzw. Z⁶⁶ C bedeuten muss.

10. Elektrochrome Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die durch oxidativen oder reduktiven Bindungsbruch bzw. Bindungsbildung entstehenden Methinfarbstoffe einer der folgenden Klassen angehören:
Streptocyanine, Hemicyanine, phenyloge Hemicyanine, Cyanine, Oxonole, Betaine, Neutromethine, Phenazine, Oxazine, Thiazine, Bisazine, ggf. verbrückte Diphenylmethane, ggf. verbrückte Triphenylmethane, (Mono- oder Di-)phenyl-(mono- oder di-)heteroarylmethane, Triheteroarylmethane, Acridine, Xanthene, Thioxanthene.

11. Elektrochrome Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) jeweils die Paare X¹ und X², X³ und X⁴, X⁵ und X⁶, Y¹ und Y², Y³ und Y⁴, Y⁵ und Y⁶, Z¹¹ und Z²¹, Z¹² und Z²², Z¹³ und Z²³, Z¹⁴ und Z²⁴, Z¹⁵ und Z²⁵, Z¹⁶ und Z²⁶, Z¹⁷ und Z²⁷, Z³¹ und Z⁴¹, Z³² und Z⁴², Z³³ und Z⁴³, Z³⁴ und Z⁴⁴, Z³⁵ und Z⁴⁵, Z⁵¹ und Z⁶¹, Z⁵² und Z⁶², Z⁵³ und Z⁶³, Z⁵⁴ und Z⁶⁴, Z⁵⁵ und Z⁶⁵, Z⁵⁶ und Z⁶⁶, Q⁵ und Q⁶, n und o, m und p, q und s, r und t, u und x, v und y, w und z gleich sind.

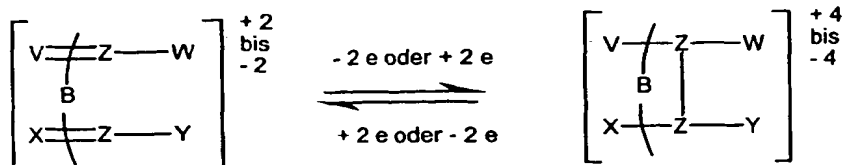
12. Elektrochrome Verbindung, in der zwei gleiche oder verschiedene farbgebende Einheiten über mindestens eine Brücke so verbunden sind, dass bei Oxidation bzw. Reduktion zwischen den beiden Einheiten eine σ -Bindung gebildet oder gebrochen wird unter Farbwechsel der betreffenden Verbindung.

13. Elektrochrome Verbindung RED₁ bzw. OX₂ gemäß Anspruch 12, deren beide Redoxzustände, die durch Bildung oder Bruch einer σ -Bindung ineinander übergehen, Absorptionsmaxima besitzen, die sich um mindestens 70 nm, vorzugsweise um mindestens 100 nm unterscheiden, wobei wenigstens eines der Absorptionsmaxima im sichtbaren Teil des Spektrums liegt.

14. Elektrochrome Verbindung RED₁ bzw. OX₂ gemäß einem oder beiden der Ansprüche 12 und 13, bei der der langwellig absorbierende Redoxzustand entweder bei geöffneter oder bei geschlossener σ -Bindung vorliegt, wobei dieser langwellig absorbierende Redoxzustand sowohl durch Reduktion als auch durch Oxidation erzeugt werden kann.

15. Elektrochrome Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie einem der Redoxzustände der folgenden Typen

Typ A:



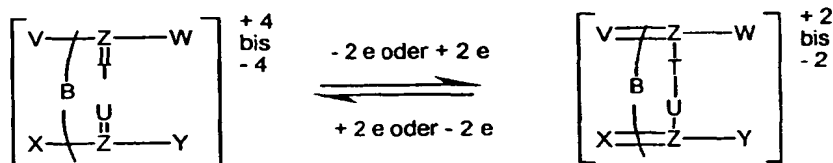
Absorption: langwellig

Sigma - Bindung: nein

kurzwellig

ja

Typ B:



Absorption: kurzwellig

Sigma - Bindung: nein

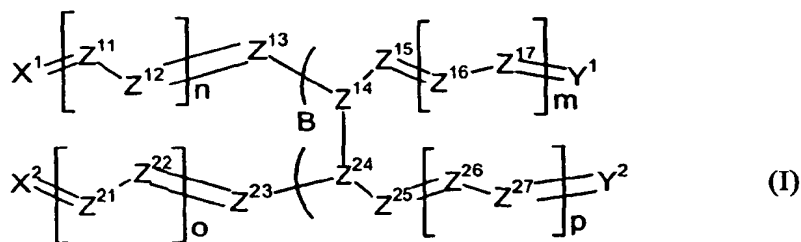
langwellig

ja

entspricht,
 worin
 die langwellig absorbierenden Einheiten V=Z-W und X=Z-Y für Methinfarbstoffe stehen
 und

B für eine Brücke steht.

16. Elektrochrome Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (I)



entspricht,
 worin

X¹, X², Y¹ und Y²

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen,
 das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten tragen kann und dann

EP 1 116 767 A2

positiv geladen ist und im Falle N und P noch ein oder zwei Substituenten tragen kann und im zweiten Fall positiv geladen ist,

Z¹¹ bis Z¹⁷ und Z²¹ bis Z²⁷

unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten,

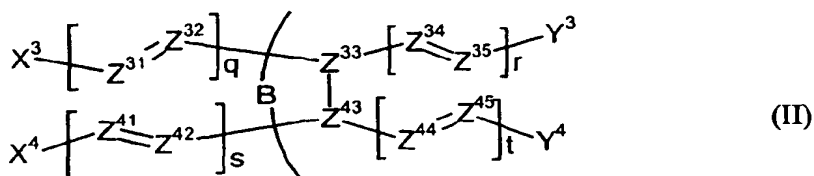
B

eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X¹, Z¹¹ bis Z¹³, Z¹⁵ bis Z¹⁷ und Y¹ sowie einem der Atome der Gruppe X², Z²¹ bis Z²³, Z²⁵ bis Z²⁷ und Y² ausgebildet ist, und

n, m, o und p

unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten.

17. Elektrochrome Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (II)



entspricht,
worin

X³, X⁴, Y³ und Y⁴

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen, das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten oder eine negative Ladung trägt und im Falle N und P noch zwei Substituenten trägt,

Z³¹ bis Z³⁵ und Z⁴¹ bis Z⁴⁵

unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten,

B

eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X³, Z³¹, Z³², Z³⁴, Z³⁵ und Y³ sowie einem der Atome der Gruppe X⁴, Z⁴¹, Z⁴², Z⁴⁴, Z⁴⁵ und Y⁴ ausgebildet ist, und

q, r, s und t

unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten,

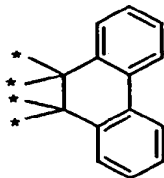
unter der Einschränkung, dass nicht gleichzeitig

X³, X⁴, Y³ und Y⁴

Dimethylamino oder Methoxy oder X³-X⁴ und/oder Y³-Y⁴ für eine Brücke der Formel -O- stehen,

(Z³¹=Z³²)_q, (Z⁴¹=Z⁴²)_s, (Z³⁴=Z³⁵)_r und (Z⁴⁴=Z⁴⁵)_t o- oder p-Phenylen,

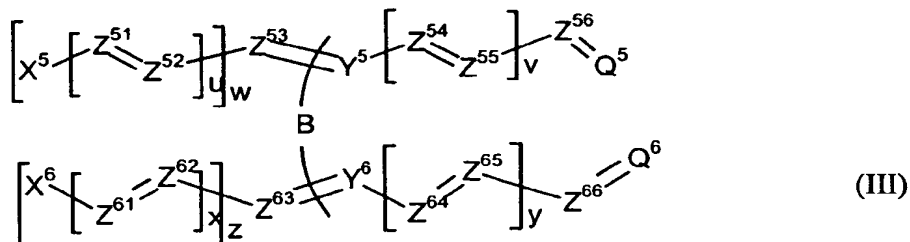
Z³³-Z⁴³ einen tetravalenten Rest der Formel



in dem die gesternten (*) Bindungen für die Anknüpfungsstellen stehen,

bedeuten.

18. Elektrochrome Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (III)



entspricht,
worin

X^5 und X^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N, O, S, Se oder P stehen, das im Falle O, S und Se noch einen Substituenten oder eine negative Ladung trägt und im Falle N und P noch zwei Substituenten trägt,

Y^5 und Y^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N oder P oder für C, das noch einen Substituenten trägt, stehen,

Q^5 und Q^6

unabhängig voneinander für ein Heteroatom wie N oder P, die noch einen Substituenten tragen, oder für C stehen, das noch zwei Substituenten trägt,

Z^{51} , Z^{52} , Z^{54} bis Z^{56} und Z^{61} , Z^{62} , Z^{64} bis Z^{66}

unabhängig voneinander C, das noch einen Substituenten trägt, oder N bedeuten

Z^{53} und Z^{63}

C bedeuten, das noch einen Substituenten trägt, wenn w bzw. z 1 bedeuten,

B

eine Brücke bedeutet, die zwischen einem der Atome der Gruppe X^5 , Z^{51} bis Z^{56} und Q^5 sowie einem

EP 1 116 767 A2

der Atome der Gruppe X^6 , Z^{61} bis Z^{66} und Q^6 ausgebildet ist,

w und z

unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten und

u, v, x und y

unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten.

19. Elektrochrome Verbindung gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Brücke B, die von den Substituenten zweier Atome der Gruppen X, Y, Z oder Q gebildet wird, zur Ausbildung eines Sechsrings führt.

20. Elektrochromes Medium, das mindestens eine elektrochrome Verbindung der Typen A und/oder B, vorzugsweise der Formeln (I), (II) und/oder (III) enthält, wobei die Reste die in den Ansprüchen 4 bis 9 angegebenen Bedeutungen besitzen.

21. Verwendung der elektrochromen Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Fenster oder Trennscheibe oder Sichtschuttscheibe oder Verglasung oder Dachverglasung oder Lichtfilter oder Spiegel oder Anzeigevorrichtung.

Figur 1

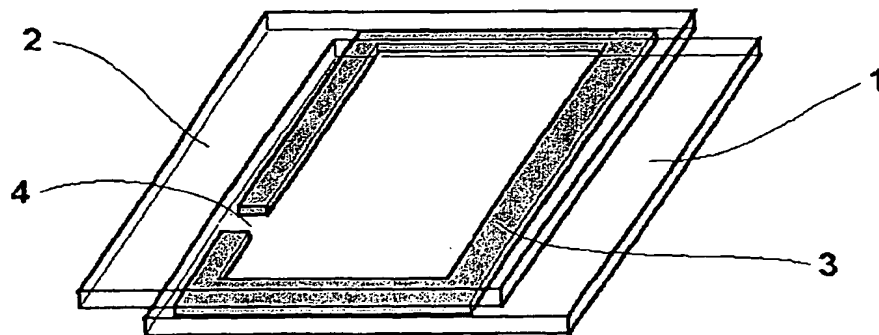


Fig. 2

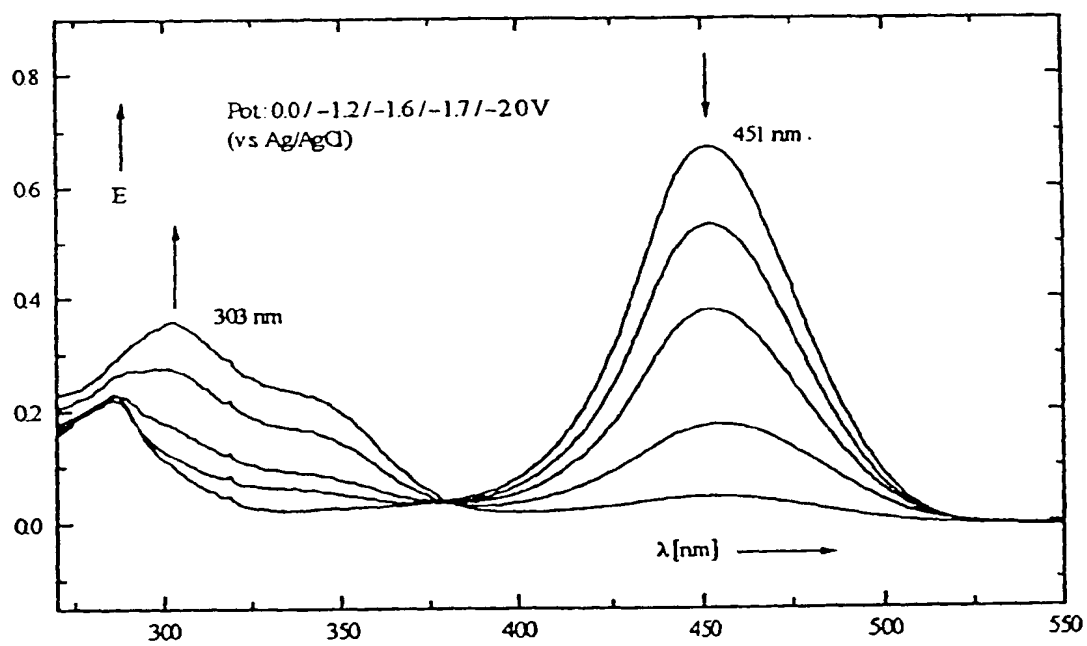


Fig. 3

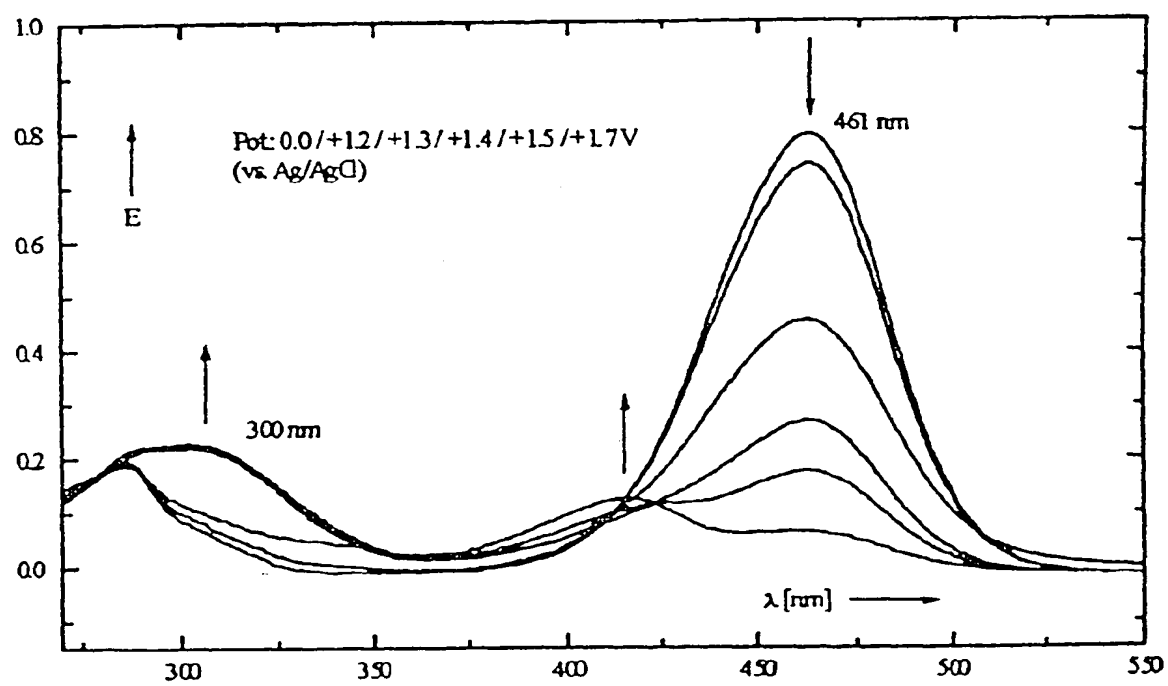


Fig. 4

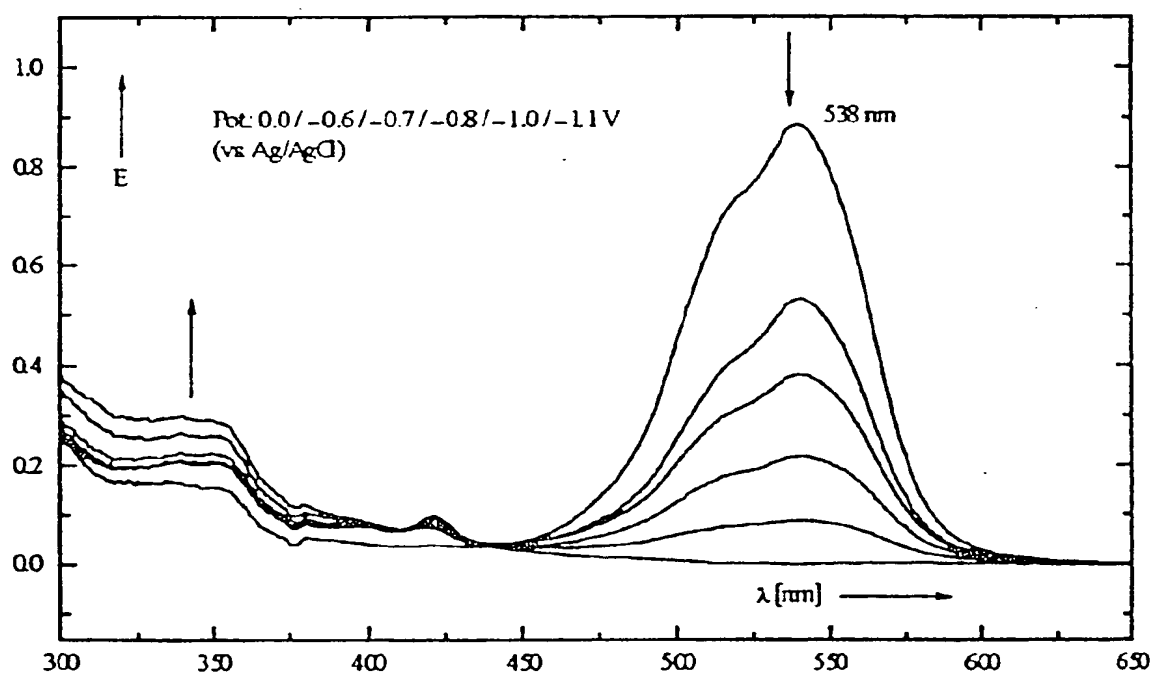


Fig. 5

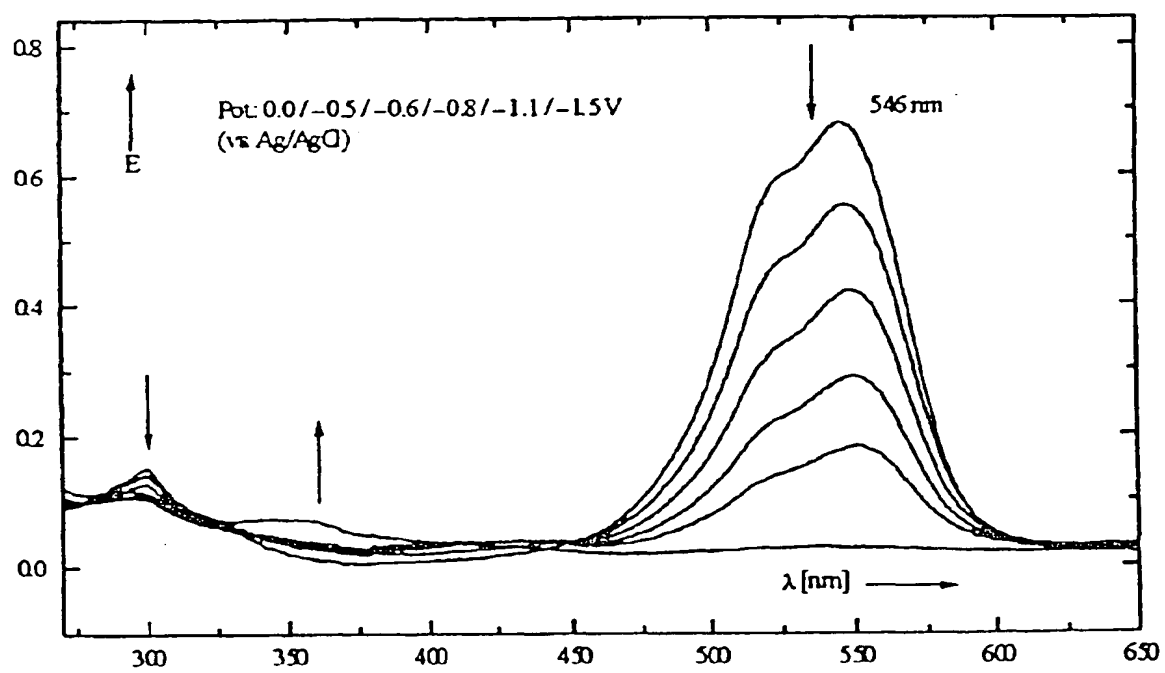


Fig. 6

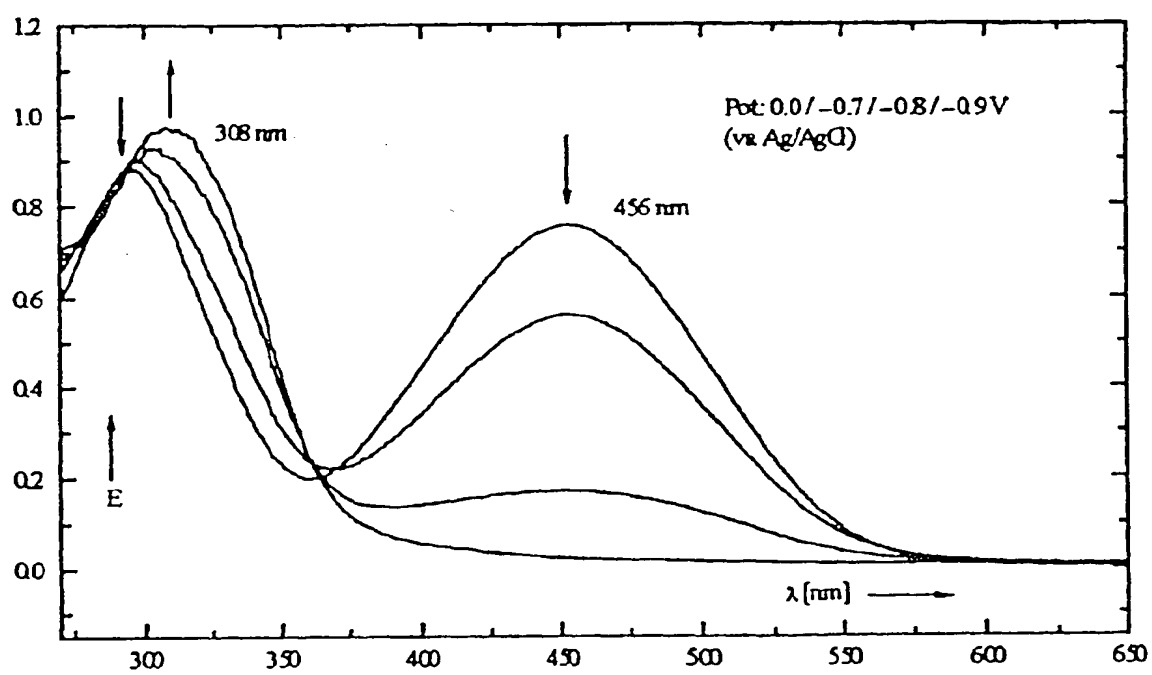


Fig. 7

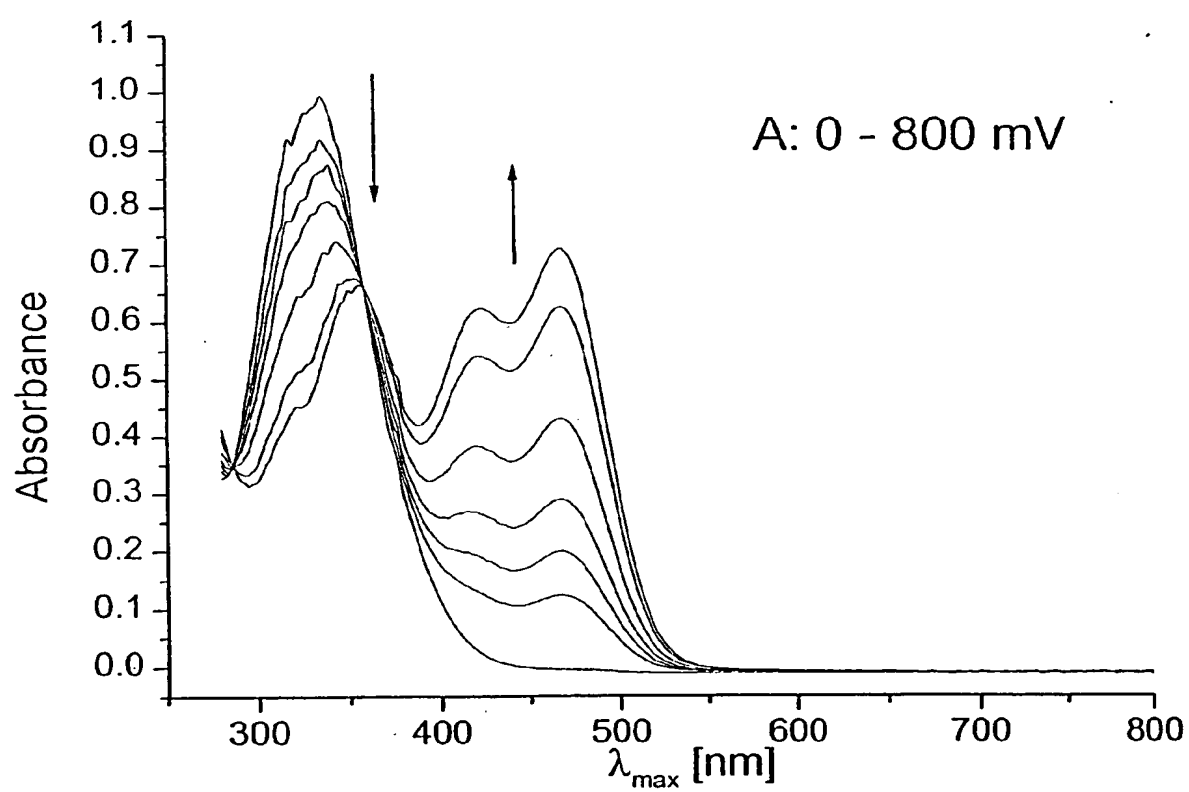
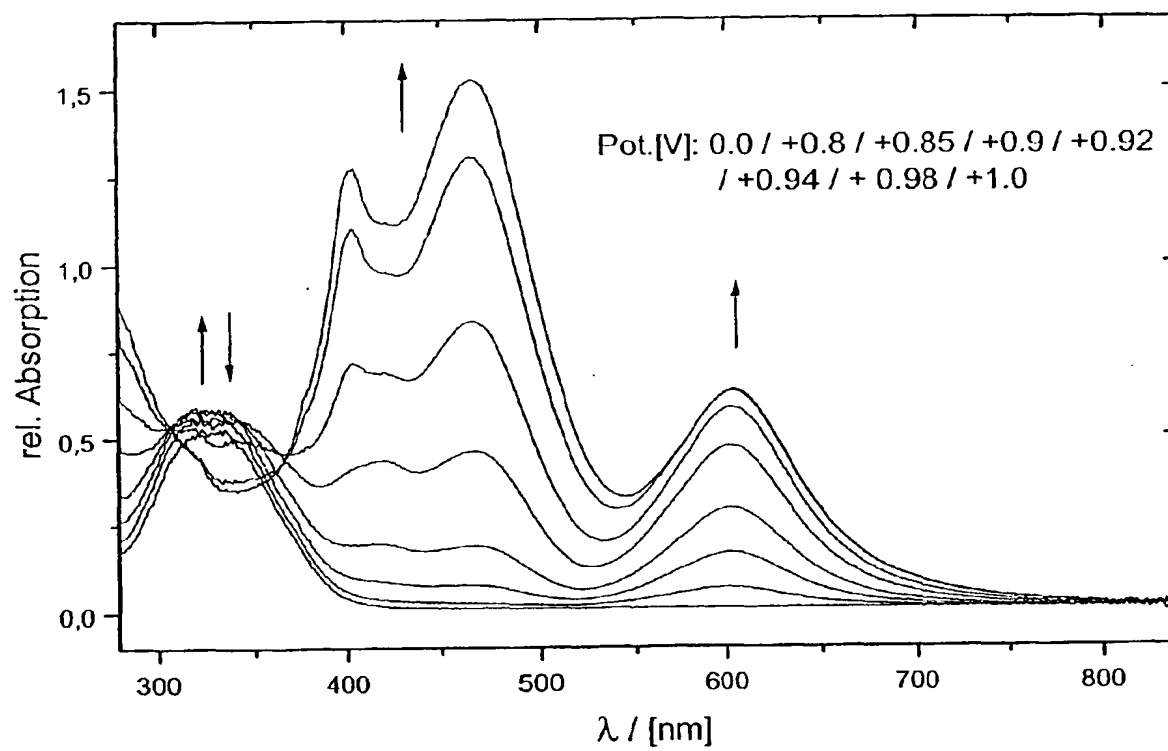
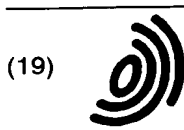


Fig. 8



THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 116 767 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
12.12.2001 Patentblatt 2001/50

(51) Int Cl.7: **C09K 9/02**, G02F 1/15,
C09K 11/06, H05B 33/14,
H05B 33/20, C07D 417/00

(43) Veröffentlichungstag A2:
18.07.2001 Patentblatt 2001/29

(21) Anmeldenummer: **01100004.9**

(22) Anmeldetag: **03.01.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **13.01.2000 DE 10001031**

(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Berneth, Horst, Dr.**
51373 Leverkusen (DE)
- **Hünig, Siegfried, Prof. Dr.**
97074 Würzburg (DE)
- **Briehn, Christoph Alexander**
89134 Blaustein (DE)
- **Aldenkortt, Sven, Dr.**
97076 Würzburg (DE)

(54) **Elektrochrome Vorrichtung**

(57) Eine elektrochrome Vorrichtung, enthaltend zwei Platten oder Folien, von denen wenigstens eine transparent ist und die auf den einander zugewandten Seiten mit einer leitfähigen Schicht versehen sind, wobei wenigstens eine der leitfähigen Schichten transparent ist, wobei durch die Platten oder Folien und einen Dichtungsring ein Volumen definiert ist, in dem sich ein elektrochromes Medium befindet, das mindestens eine reduzierbare Verbindung OX_2 und mindestens eine oxidierbare Verbindung RED_1 enthält, die durch Elektronenaufnahme an der Kathode bzw. durch Elektronenabgabe an der Anode in ihre jeweiligen Redoxzustände

RED_2 und OX_1 übergehen, wobei nach Ladungsausgleich zwischen RED_2 und OX_1 jeweils wieder die ursprünglichen Redoxzustände OX_2 und RED_1 zurückgebildet werden, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein RED_1 oder ein OX_2 eine elektrochrome Verbindung ist, in der zwei gleiche oder verschiedene farbgebende Einheiten über mindestens eine Brücke so verbunden sind, dass bei Oxidation bzw. Reduktion zwischen den beiden Einheiten eine σ -Bindung gebildet oder gebrochen wird unter Farbwechsel der betreffenden Verbindung, zeichnet sich durch verbesserte Eigenschaften aus.

EP 1 116 767 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 0004

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InI.CI.7)
X	WO 97 30135 A (BERNETH HORST ;BAYER AG (DE); CLAUSSEN UWE (DE)) 21. August 1997 (1997-08-21) * Ansprüche 1-13; Beispiele 1-23 *	1-21	C09K9/02 G02F1/15 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/20 C07D417/00
X	WO 97 30134 A (BERNETH HORST ;BAYER AG (DE); CLAUSSEN UWE (DE); HAARER DIETRICH () 21. August 1997 (1997-08-21) * Ansprüche 1-17; Beispiele 1-28 *	1-21	
X	WO 98 05737 A (BERNETH HORST ;BAYER AG (DE); CLAUSSEN UWE (DE); HAARER DIETRICH () 12. Februar 1998 (1998-02-12) * Ansprüche 1-13; Beispiele 1-16 *	1-21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InI.CI.7)
			C09K G02F H05B C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. Oktober 2001	Prüfer Wengeler, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (3.82) (PM/2003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 0004

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 19-10-2001.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9730135 A	21-08-1997	DE 19605448 A1	21-08-1997
		AT 193047 T	15-06-2000
		CZ 9802582 A3	17-02-1999
		DE 59701708 D1	21-06-2000
		DK 880567 T3	04-09-2000
		WO 9730135 A1	21-08-1997
		EP 0880567 A1	02-12-1998
		ES 2146975 T3	16-08-2000
		GR 3034131 T3	30-11-2000
		JP 2000504764 T	18-04-2000
		PT 880567 T	30-11-2000
		US 6277307 B1	21-08-2001
WO 9730134 A	21-08-1997	DE 19605451 A1	21-08-1997
		CZ 9802581 A3	17-03-1999
		WO 9730134 A1	21-08-1997
		EP 0880568 A1	02-12-1998
		JP 2000504763 T	18-04-2000
		US 6241916 B1	05-06-2001
WO 9805737 A	12-02-1998	DE 19631729 A1	12-02-1998
		WO 9805737 A1	12-02-1998
		EP 0917555 A1	26-05-1999
		JP 2001500173 T	09-01-2001
		US 6183878 B1	06-02-2001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)